



HAL
open science

Analyses spectroscopiques des échantillons géologiques : du laboratoire au terrain

Jean Cauzid

► **To cite this version:**

Jean Cauzid. Analyses spectroscopiques des échantillons géologiques : du laboratoire au terrain. Géochimie. Université de Lorraine, 2023. tel-04216495

HAL Id: tel-04216495

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04216495>

Submitted on 25 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License



Analyses spectroscopiques des échantillons géologiques : du laboratoire au terrain

Mémoire présenté pour obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité Géosciences

Présenté et soutenu publiquement le 08 septembre 2023

à l'Université de Lorraine

par

Jean CAUZID

Maître de Conférences

Composition du jury :

Rapporteurs :

Patrick LAUNEAU
Sabine PETIT
Eric PIRARD

Professeur des Universités
Directrice de Recherche CNRS
Professeur des Universités

Nantes
Poitiers
Liège

Examineurs :

Martine BUATIER
Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER
Anne-Magali SEYDOUX-GUILLAUME

Professeure des Universités
Directrice de Recherche CNRS
Directrice de Recherche CNRS

Besançon
Nancy
Saint-Etienne

Invités :

Michel CATHELIN, parrain scientifique Directeur de Recherche CNRS
Philippe MARION Professeur émérite

Nancy
Nancy

Résumé

Selon le Grand Robert de la Langue Française, la spectroscopie est « *la branche de la physique qui concerne la théorie des spectres, des états énergétiques, ainsi que les techniques d'étude qui y sont relatives* ». Ces techniques, via l'interprétation des niveaux d'énergie donnent des informations sur la chimie des échantillons. Les équipements pour mettre en œuvre ces techniques sont de toutes tailles. Le plus grands sont des bâtiments visibles sur les photos satellites, les plus petits tiennent dans la main.

Après une présentation du parcours personnel du rédacteur, ce mémoire présente une série d'actions de recherche menées pour extraire des informations d'échantillons géologiques avec des techniques spectroscopiques. Les cas d'applications sont tirés principalement d'études portant sur des ressources minérales primaires. Les outils sont en grande partie des outils portatifs, utilisables directement sur le terrain. Des actions complémentaires sur appareils de laboratoire sont également présentées. Le mémoire se poursuit par la présentation des objectifs à poursuivre sur les prochaines années pour faire converger les développements méthodologiques produits sur ces deux classes d'appareils et les appliquer à des images.

Abstract

According to the Oxford English Dictionary, spectroscopy is "*the art of using the spectroscope; that branch of science which involves the use of the spectroscope. In modern use, the investigation of spectra by any of various instruments.*" Spectra are linked to energy states through which information on the chemistry of samples can be extracted. The equipment used to implement these techniques comes in all sizes. The largest are buildings visible on satellite photos, while the smallest can be held in the hand.

After a presentation of the writer's personal background, this dissertation presents a series of research actions carried out to extract information from geological samples using spectroscopic techniques. Application cases are drawn mainly from studies of mineral resources. Most of the tools used are portable and can be used directly in the field. Complementary actions on laboratory equipment are also presented. The dissertation goes on to present the objectives to be pursued over the next several years in order to merge the methodological developments produced on these two classes of equipment and apply them to images.

Remerciements

Il y a des métiers alimentaires et il y a des métiers qu'on choisit. J'ai choisi l'enseignement et la recherche assez tardivement, ça n'avait absolument rien d'une évidence, et ça me conduit à de longs remerciements.

Merci donc à mes parents. Merci pour les balades et randonnées, les feux de camp, les nuits sous tente et la vie de bohème quatre semaines par an. Tous ces cailloux et coquillages collectés en Bretagne, dans le Massif Central, au Danemark, en Irlande... il n'y a pas mieux qu'un camping-car, même bricolé par ses parents, pour ramasser des trucs et les ramener à la maison. Le jardin, des cartons, chez vous et chez moi, sont encore plein de ces trésors. Vous avez éduqué mon œil sans même savoir que j'en ferai mes études. Quand je vous ai dit que j'allais intégrer l'ENSG, vous m'avez dit : « Oh, quand on était étudiants, on disait qu'un géologue c'est un tas de caca sur un tas de cailloux ». Vous n'avez pas dû rencontrer les bonnes personnes à l'époque. Vous m'avez offert cette année à Melbourne à la place de mon stage en 3^{ème} année à l'ENSG. Merci aussi les frangins, bien avant que mes profs de sédimentologie n'essaient de me convaincre que c'est un test utile, vous m'avez fait comprendre que le sable crisse sous les dents quand l'argile colle à la langue. Merci aussi à Grand-Père et Grand-Mère et le gravier de Saint-Chaptes. J'en ai fait des tas de gravillons triés. Une sorte de tri sous loupe bino sans loupe bino. Merci à mon parrain et ma parraine pour le voyage à la Réunion, j'y ai découvert les olivines de la coulée de Sainte-Rose quand elles étaient encore fraîches, et des coquillages et des coraux. Vous m'avez aussi ouvert Pen-Enez ; j'ai une pierre de la dune sur mon buffet.

Merci à Steph, Elise, Lili, So et Dave. Avec vous j'ai traversé les couloirs d'avalanche un peu trop tard dans la journée, glissé dans les ravins, gravi les montagnes autour de Grenoble et fait tout un tas d'expérience qui ne se racontent pas dans un texte qui peut être lu par ses parents, même trente ans après. On en a fait des descriptions de paysages avant même de savoir que ça pourrait me devenir utile. On a découvert qu'on peut toujours aller un peu plus loin pour savoir si la prochaine plante, le prochain caillou, le prochain animal, le prochain humain sont semblables aux précédents. Vous êtes sur toutes les photos du Bénin, celles où apparaît Fidèle. Steph, tu nous manques.

J'en ai eu des profs. Madame ma prof de bio de 4^{ème}, je ne sais plus ton nom. C'est fréquent chez moi, je ne retiens pas les noms, prénoms, visages, dates, lieux et directions. Tu te mettais à muer quand tu nous expliquais la reproduction mais tu as organisé cette sortie de géologie autour de Grenoble. Je n'ai aucun autre souvenir de géologie en cours avant l'ENSG. Là par contre, je me souviens de Troalen et sa gestion chaotique des couleurs, Weisbrod déjà absent de sa propre vie, Charroy et ses baffes, Tisot qui suintait la nostalgie de Marseille, Buès dont on n'a jamais su s'il nous faisait des reproches ou des encouragements, Marini et ses colères, Macaudière qui m'a foutu dehors de son bureau en hurlant que si je revenais sans diplôme d'Australie je n'aurai pas non plus le diplôme de l'ENSG. Philippe, tu as aussi été mon prof à l'ENSG. J'avais ton numéro en arrivant à Nancy en 1995 parce que c'est petit le monde des parpaillots. Tu es le seul à m'avoir répondu quand, de retour du Bénin, je cherchais du travail. Tu m'as trouvé des cours quand je n'avais pas mon service en début de carrière. Tu m'as réappris la minéralogie. Tu m'as montré qu'un prof peut être sincèrement bienveillant et prendre les étudiants au niveau qu'ils ont sans perdre espoir de les amener nettement plus loin. J'ai encore des progrès à faire pour te ressembler. Tu as aussi un côté Jojo la débrouille, du genre qui cravate du beurre au petit déjeuner de l'hôtel parce que la porte des toilettes de la chambre grince. A ton mariage tu m'as donné quatre petits galets. Ils sont sur la pierre de la dune de Pen-Enez, sur mon buffet.

A géol il y a eu les copains. Là, je ne vais pas avoir la place de remercier tout le monde. Eric, Vincent, Pablo, Tawal, Agnès, Babeth et Space pour le stage Jura. Babeth et Sandra pour le stage à l'observatoire de la Réunion. Patricia, Nico et Cécile pour le stage Digne. Space pour le stage à l'ONF avec hébergement chez la mère de « mon frère de cheveux ». Flo pour les révisions d'hydro à l'île aux Moines. Eric, Nicolas et Julien qui m'avez accepté dans le salon pendant presque un an. Cécile qui a fait de Julien un intermittent de la colocation, Nnneneu parce que je veux que tu apparaises ici. Tophe qui m'a hébergé tellement de fois quand j'étais en thèse. On ne résume pas deux ans et demie de vie de promo en quelques phrases alors désolé pour les oubliés de cette liste, c'était très bien avec vous mais j'avais envie d'ailleurs alors je suis allé voir en Australie.

Merci aux Australiens et d'abord à Laurent Aillères qui m'a trouvé un encadrant pour mon séjour à Monash. Merci à Patrice qui plus tard a assuré à Pascal que je ferais un très bon thésard. Merci Brad et Emma avec qui nous partagions notre encadrant et nos terrains. Mes amis pas géologues aussi : David et Sally qui m'avez fait faire de la géol en 3D sur les falaises ou sous la terre. Et surtout merci à Bear, tu as accepté de m'encadrer sans me connaître, tu m'as trouvé un projet et m'a dit « pas de problème » quand je suis arrivé six mois plus tôt que tu ne l'avais prévu. D.C. « Bear » McPhail, tu étais un puits de science, joyeux, généreux et prévenant. Je n'aurais jamais fait de thèse si je ne t'avais pas rencontré. Tu m'as fait aimer la recherche mais tu as échoué à me faire comprendre la chimie. Tu avais un cœur gros comme ça ; ça crève le mien que le tien n'ait pas été si solide que ça.

Après l'Australie ça a été le Bénin. Merci le service militaire obligatoire de m'avoir obligé à chercher un point de chute loin d'une caserne et merci à l'AFVP de m'avoir envoyé au Bénin pour de la construction d'écoles et du creusement de puits. Merci à ma belle-famille qui m'a accueilli comme si j'étais du coin. Joli Papa, jolie Maman, vous étiez pleins de qualités que l'on range aujourd'hui dans les soft skills indispensables. J'aimerais en profiter pour remercier les villageois du seul puits creusé dans le Mono. Pourquoi ai-je oublié le nom de ce village ? Vous n'avez pas compris mon intérêt quand je vous ai montré les fossiles sortis du puits que l'on creusait. Vous ne m'avez absolument pas cru quand je vous ai dit que ces fossiles étaient la preuve qu'avant, à la place du village, il y avait la mer. Je ne sais pas trop comment Coach a réussi à traduire ça en mina. Pendant qu'on vérifiait l'avancement des travaux, vous avez soigneusement sorti un gros fossile de sa gangue et vous me l'avez donné. Il est bien en vue dans mon bureau et je pense à vous quand je le vois, c'est-à-dire assez souvent.

Après 61 écoles et 3 puits, je suis rentré. Comment t'appelais-tu, toi, ex-volontaire au Cameroun avec qui j'ai fait mon bilan de compétences et qui m'a dit : « toi, t'es fait pour la recherche ! » ? Merci quand même, je crois bien que c'est là que j'ai envisagé de faire une thèse. Merci aux élèves du LEP du Nivolet à Chambéry qui m'ont fait découvrir l'enseignement en attendant le début de la thèse. Vous ne le saviez pas et c'est bien dommage mais vous n'aviez pas moins d'intérêt pour vos études que la moyenne des étudiants de L1. Merci au service emploi-carrière de l'ENSG qui m'a fait suivre l'annonce de la thèse proposée par Pascal, merci à Patrice qui m'a recommandé à Pascal et merci à Alexandre qui m'a aussi validé et à Andrea qui a pris le relais d'Alexandre en tant que co-directeur de la thèse. Je garde plein de bons souvenirs avec les équipes de ID22 et ID21 pendant ma thèse, mon postdoc et mon contrat de chercheur associé. Ça a été un apprentissage de la patience quand il fallait accueillir les utilisateurs sur la ligne de lumière, eux qui ne conçoivent pas qu'un problème puisse aussi venir de l'échantillon. Une salutation à ceux de FAME-BM30B où je suis beaucoup passé, pas forcément pour travailler. Ma thèse, c'était aussi à l'IPGP avec Nico, Julien et Bénédicte et une devise : « je ponce, donc j'essuie ». La préparation d'échantillons peut être néfaste à la qualité de l'humour.

C'est pendant ma thèse que je suis allé à la RST de Strasbourg. Là Nico s'est mis à discuter avec une fille de Nancy sur son travail. Elle avait elle-aussi des inclusions fluides à analyser, je l'aurais bien fait mais Pascal m'a dit non. Je l'ai recontactée dès que j'ai été en postdoc et Anne-Sylvie est venue en

manips à l'ESRF. Je reste ferme sur mes positions, il y avait du Ni dans ces échantillons. Merci Michel, spéciale dédicace à ta délicatesse quand, à ma soutenance, tu as réussi à dire avec une infinie prévenance que ma partie géol sur le granite de Mole c'était du grand n'importe quoi. Je sais que tu as beaucoup appuyé ma candidature au poste de Maître de Conférences, merci.

Me voilà donc arrivé au Département des Géosciences et à G2R. Je ne vais pas pouvoir remercier tout le monde, c'est d'autant plus risqué que c'est là qu'il y a le plus de gens susceptibles de lire ces remerciements. Remercions quand même quelques personnes. Merci Jacques, il y a une période où je t'ai détesté de m'avoir proposé la Responsabilité du SCMEM mais c'est passé, je ne cherche plus de remplaçant. Merci à Ludovic, Olivier, Sandrine, Lise et Andreï, vous m'avez tous appris des choses utiles. En recherche, j'ai reçu un coup de main formidable de Michel, Anne-Sylvie et Denis qui m'ont soutenu, voire propulsé, dans la recherche sur les outils portables : archéomine, Nouvelle-Calédonie, EUROCORE et NEXT, c'est grâce à vous que j'ai pu démarrer. On a désormais un groupe extra sur le sujet avec Odile, Marie-Camille et Cécile et nos retraités Pascal et Philippe. Merci à mes stagiaires et doctorants et parmi eux Elodie, YongHwi, Victoria, Naila, Said et Marjolène. Il y a la recherche mais aussi l'enseignement. Cédric, c'est là que je vais pouvoir citer ton nom. Merci à Anne-Sylvie, Philippe, Régine et Alex pour le montage du stage terrain à Bédarieux. J'ai pu y mettre des outils portables, on y a testé ce qui ne se teste pas en recherche pour aboutir finalement au projet ARTEMIS avec Alex. Merci Alex pour ton enthousiasme quand j'ai proposé d'y ajouter un volet « inclusion » pour coller à l'appel d'offre. Il semblerait que ça nous emmène plus loin que prévu cette histoire.

Il manque encore des personnes dans ces remerciements. Merci Fidèle pour ton soutien constant depuis trente ans. Merci Hugo et Corentin. Vous êtes mes gros cailloux, ceux qu'il faut mettre en premier dans le bocal. Grâce à vous trois je suis toujours plus content de revenir de mission que de partir. Nos quatre prénoms sont inscrits chacun sur un des quatre petits galets, posés sur la pierre de Pen-Enez, sur le buffet.

Table des matières

Table des Figures	4
Table des Tableaux	9
Glossaire.....	10
PARTIE I : CV ET INFORMATIONS ADMINISTRATIVES	13
1.1 Curriculum vitae.....	14
1.2 Présentation synthétique de l'activité d'enseignement.....	16
1.2.1 Matières enseignées jusqu'en juillet 2024.....	16
1.2.2 Matières enseignées à partir de septembre 2024	17
1.2.3 Projets d'enseignement internationaux en formation initiale	18
1.2.4 Formation continue	19
1.3 Responsabilités administratives	19
1.3.1 Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X	19
1.3.2 Responsabilités et mandats locaux ou régionaux	21
1.3.3 Responsabilités à venir	22
1.4 Présentation synthétique du parcours de recherche.....	22
1.4.1 Evolution de l'activité de recherche	22
1.4.2 Animation de la recherche	24
1.4.3 Contrats de recherche obtenus	25
1.4.4 Détail des encadrements et co-encadrements.....	28
1.4.5 Participation à des jurys	33
1.4.6 Activités de valorisation et de transfert.....	34
1.4.7 Rayonnement scientifique	34
1.4.8 Liste classée des publications. Souligné : étudiant ou personnel technique encadré ..	35
PARTIE II : SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE	43

2.1	Introduction	44
2.2	Les outils disponibles	46
2.2.1	Les outils de laboratoire	46
2.2.2	Les outils portables.....	47
2.3	Doser les éléments chimiques.....	49
2.3.1	Le scandium et le cobalt des latérites nickélifères par pXRF.....	52
2.3.2	Quantifier n'importe quel élément détectable en pXRF.....	58
2.3.3	Reconnaitre et doser les éléments légers par LIBS	61
2.4	Caractériser les solutions solides.....	63
2.4.1	Reconnaissance des carbonates en XRF, Raman, IR et LIBS.....	66
2.4.2	Quantification des carbonates en Raman	70
2.4.3	Minéraux lithinifères en VNIR-SWIR	71
2.5	Cartographier sur le terrain : les métaux critiques de Grèce.....	72
2.5.1	Les altérations des systèmes porphyres-épithermaux en Grèce.....	73
2.5.2	Les métaux critiques des veines minéralisées	75
2.5.3	Les acquis non-scientifiques des projets GREeCE et ARTeMIS.....	77
2.6	Fusion de données	79
2.6.1	Description du problème à résoudre	79
2.6.2	Méthodes disponibles	80
2.6.3	Méthode choisie.....	80
2.7	Dépasser les limites des développements précédents	82
2.7.1	Lister les minéraux au point d'analyse	82
2.7.2	Dosage des éléments légers	85
2.7.3	Lier les développements.....	85
2.8	Classer les données d'imagerie hyperspectrale.....	86
2.8.1	Classification manuelle	86
2.8.2	MARCIA.....	87
2.8.3	Comparaison MARCIA et fusion de données.....	90

2.8.4	Mieux préparer les données d'imagerie	91
PARTIE III : PROJET SCIENTIFIQUE		95
3.1	Introduction	96
3.2	La suite des outils portables	96
3.2.1	LabCom CREGU	97
3.2.2	LabCom Arethuse.....	98
3.2.3	Projet ANR-DFG SAMothracE.....	98
3.3	Lier l'espace des données chimiques à l'espace physique.....	99
3.3.1	Minéralogie « automatique »	100
3.3.2	Cartes quantitatives.....	101
3.3.3	Imagerie corrélative	103
3.3.4	Tirer parti des développements en télédétection	104
3.3.5	Etendre en trois dimensions : imagerie XRF, tomographie et carottes.....	105
3.4	Chimiométrie, apprentissage machine et intelligence artificielle.....	107
3.4.1	Automatiser le comptage de points	108
3.4.2	Compléter la gamme de données : projet ANR AISLE	109
3.4.3	Dépasser les limites de résolution spatiale	111
3.4.4	Gérer les discontinuités	112
3.5	Bien former les bonnes personnes.....	113
3.5.1	Chercher des débouchés, proposer des compétences.....	114
3.5.2	Définir le cursus idéal	114
3.5.3	Créer une filière	118
CONCLUSIONS		120
BIBLIOGRAPHIE.....		122
ANNEXES.....		133

Table des Figures

Figure 1 : flyer de l'exposition "Face à face".	35
Figure 2 : solutions solides des principaux feldspaths (gauche) et des grenats (droite). Visuels réalisés par Lina Jakaitė (Jakaitė, n.d.)	45
Figure 3 : Plateformes et personnels impliqués dans le travail sur la corrélation des images. Le μ LIBS n'est pas encore disponible aux utilisateurs, il est en cours de montage sur la plateforme SCMEM...	46
Figure 4 : en-haut de gauche à droite: mesure de veines de quartz à molybdénite par pXRF à Maronia (Grèce, projet ARTeMIS), meulage de la surface pour préparer les mesures pVNIR-SWIR et mesures pVNIR-SWIR dans la mine de San Finx (Espagne, projet NEXT), mesure pLIBS sur la pegmatite à lithium de Bajoca (Portugal, projet LIGHTS). En-bas : mesure par pRaman sur les encaissements du prospect de Kallindiri (Grèce, projet ARTeMIS).	48
Figure 5 : tailles des faisceaux et durées des analyses pour les différents appareils portables disponibles au laboratoire GeoRessources. Les tailles sont à l'échelle.....	49
Figure 6 : dosage du fer dans un profil latéritique depuis la roche saine (bleu) jusqu'à la zone oxydée (rouge) par normalisation Compton (cercles) et paramètres fondamentaux (triangles). Verticalement : valeurs en roche totale, horizontalement, valeurs par pXRF. Ligne bleue, droite 1:1 représentant la distribution attendue des points de mesure. (Lacroix, 2017)	50
Figure 7 : évaluation du signal avec une ROI (haut) et par ajustement au moindre carrés du spectre avec des gaussiennes (bas) pour le signal du soufre.	51
Figure 8 : ajustement d'un spectre par réduction aux moindres carrés. As et Pb font interférence à 10,5keV. La deuxième raie de l'As fait également interférence avec le pic de Br vers 12keV. Le pic du Pb isolé à 12,6keV permet d'ajuster le signal du Pb à la fois à 12,6 et à 10,5 keV, cela permet de fixer le signal de l'As à 10,5keV, donc également à 12keV et donc d'ajuster le signal du Br.....	51
Figure 9 : En-tête de l'article issu d'un travail de Master 2 sur la gestion des interférences spectrales dont une partie a pu faire l'objet d'une publication (Lacroix et al., 2021).....	53
Figure 10 : Deux spectres XRF du même échantillon (2% poids Ca et 192,9 ppm poids Sc) acquis avec deux appareils portables et ajustés avec PyMCA (Solé et al. 2007). (a) spectre acquis avec un Niton XI3t GOLDD + (anode en Ag) et (b) avec un XMET (anode en Rh). (c) Zoom sur la zone allant de 3,4 à 4,8 keV dans laquelle on voit les pics de Ca-K β (a), Sc-K α (b), Sc-K β (d), Ti K α (e) ainsi que les pics de fuite à corriger pour procéder à une quantification : Mn-K α (c) et Fe-K α (f). L'évaluation de ces pics et la prise en compte des interférences entre eux conditionne la qualité de la quantification. A l'inverse du XMET, le Niton corrige automatiquement les pics de fuites. Cette correction automatique est imparfaite et peut aboutir à une distorsion de la ligne de base comme visible sur le spectre (a). (Lacroix et al., 2021).....	53
Figure 11 : dosage du Scandium par l'algorithme inclus dans le XRF portable. (Lacroix et al., 2021). Les	

losanges bleus correspondent aux analyses dont la moyenne des 8 mesures tombe dans un domaine de 2σ autour de la droite de calibrage. Les mesures en rouge sont celles qui ne tombent pas dans cet intervalle, qu'il s'agisse d'échantillons choisis comme standards (losanges encadrés) ou pas (losanges sans contour). (Lacroix et al., 2021).....	54
Figure 12 : dosage du scandium en ajustant les spectres obtenus lors de la mesure, dans les mêmes conditions analytiques que celles utilisées par l'XRF portable. (Lacroix et al., 2021).....	55
Figure 13 : dosage du scandium par ajustement du spectre obtenu avec le XRF portable mais en modifiant les conditions analytiques pour diminuer le signal du Fe. (Lacroix et al., 2021)	56
Figure 14 : représentation des données dans un graphique ayant pour abscisse le rapport Ca/Sc à partir des valeurs données par le pXRF et pour ordonnée la différence entre la valeur de Sc mesurée par analyse en roche total et celle mesurés par le pXRF. (Lacroix et al., 2021).....	57
Figure 15 : représentation des champs dans lesquels les mesures de Sc seront dans l'intervalle de confiance (vert) ou en-dehors de cet intervalle (rouge) en fonction de la limite de détection du Sc (Figure 11) et des seuils acceptables sur le rapport Ca/Sc (Figure 14). (Lacroix et al., 2021)	58
Figure 16 : dosage du Co dans des échantillons présentant de fortes variations de teneur en Fe et Mn. En orange, les résultats donnés par le XRF portable. En bleu les résultats obtenus en quantifiant les données brutes avec PyMCA. Le graphique de droite est un zoom sur les faibles valeurs du graphique de gauche (données du stage M2 de Ousmane Séné).	59
Figure 17 : valeurs données par le pXRF (série « Niton ») et recalculées avec le logiciel PyMCA (série « PyMCA »). Les éléments avec des étiquettes noires sont disponibles avec les deux méthodes. Les éléments avec des étiquettes vertes sont les mesures reportées sous la limite de détection par le pXRF. Les éléments avec des étiquettes rouges sont les éléments qui ne sont pas inclus dans le programme du Niton.	60
Figure 18 : raies d'émission utiles du Li en LIBS pour les principaux minéraux porteurs de Li. (Fabre et al., 2022).....	62
Figure 19 : courbe de calibrage du lithium construite à partir de lépidolites (triangles), spodumènes (losanges) et pétalites (carrés). (Fabre et al., 2022)	62
Figure 20 : spectre Raman d'une muscovite (Kim, 2022)	64
Figure 21 : déplacement Raman et teneur en aluminium dans les muscovites (Kim, 2022).....	65
Figure 22 : spectre d'une chlorite en VNIR-SWIR (Kim, 2022)	65
Figure 23 : corrélation entre position de la bande d'absorption en VNIR-SWIR et Fe# de la chlorite (Kim, 2022).....	66
Figure 24 : En-têtes des articles issus de la thèse de doctorat de YongHwi Kim (2022) sur la fusion des données acquises par outils spectroscopiques portables (projet H2020 NEXT)	67
Figure 25 : Spectre de calcite en Raman (A) et en FTIR (B) (Kim et al., 2021).....	67
Figure 26 : Les principaux carbonates du groupe de la calcite peuvent être discriminés par la combinaison de deux des trois techniques Raman, FTIR et XRF (Kim et al., 2021).....	68
Figure 27 : Discrimination des carbonates et de mélanges de carbonates par analyse en composantes principales du spectre dans son ensemble (A), de l'aire totale sous le pic des régions correspondant aux signaux des principaux cations (Mg, Ca, Mn, Fe) (B) et de l'aire nette sous le pic des régions correspondant aux mêmes cations (C) (Kim et al., 2022).....	69
Figure 28 : position de carbonates dans le diagramme ternaire Ca-Fe-Mg à partir des données de pXRF	

recalibrées par mesures AAS et à partir des données Raman. La présence de quartz (204 cm^{-1}) qui présente un pic proche de celui de la magnésite, ou de rhodochrosite (187 cm^{-1}) dont le pic est proche de celui de la sidérite peuvent perturber le calcul à partir des données Raman. L'ankérite entourée en rouge dans le diagramme est affectée par la présence de quartz dans l'échantillon. Kim et al. (en préparation)	70
Figure 29 : Quantification de mélanges de carbonates à partir du signal Raman. Kim et al. (en préparation)	71
Figure 30 : En-tête de l'article issu de la thèse de doctorat de Joana Cardoso-Fernandes (Cardoso-Fernandes et al., 2021b) sur la télédétection du lithium (projet ERAMIN2 LIGHTS).....	71
Figure 31 : spectres VNIR-SWIR bruts (gauche) et corrigés par quotient de Hull (droite) de pétales du Portugal (Cardoso-Fernandes et al., 2021b).....	72
Figure 32 : Schéma de zonation des altérations pour des gisements porphyriques à Cu (Sillitoe, 2010) avec les spectres VNIR-SWIR des minéraux clés. Chl :Chlorite ; Ill :Illite ; He :Hématite ; Bt :Biotite ; Act :Actinote ; Dck :Dickite ; Kln :Kaolinite ; K-Alu :Alunite potassique ; Goe :Goethite ; Ser :Sericite ; Ep :Epidote ; Cal :Calcite ; Dol :Dolomite. Figure de Fischer (2022).....	74
Figure 33 : Compilation bibliographique et au VNIR-SWIR des différentes zones d'altérations présentes sur les prospectes de l'étude. Bande noire : Visualisé au VNIR-SWIR et dans la bibliographie ; Bande rouge : Lu dans la bibliographie mais pas au VNIR-SWIR ; Bande verte : vu au VNIR-SWIR mais pas dans la bibliographie. Bandes orange: Silicification; Bande Bleue: télescope; Bande rose: surimpression (Fischer, 2022)	74
Figure 34 : classification hiérarchique des 24 échantillons après regroupement sur la base d'une matrice de corrélation. Chaque couleur représente un groupe distinct. Les échantillons en noir sont ceux n'appartenant à aucun groupe. Le diffractogramme le plus représentatif de chaque groupe est marqué par ***	75
Figure 35 : spectre obtenu sur une veine de quartz à molybdénite du porphyre de Maronia, Grèce. La décomposition du spectre montre que le signal à $8,6\text{ keV}$ correspond à l'émission L du Re et pas à l'émission K du Zn (Thèse M. Jatteau).....	76
Figure 36 : pourcentage de Re dans une veine de quartz en fonction du pourcentage de Mo dans la même veine (gauche) et en fonction du pourcentage de molybdénite dans la même veine (droite). Les différentes courbes représentent le pourcentage de substitution atomique de Mo par Re.	77
Figure 37 : valise de transport avec harnais de type sac-à-dos de randonnée. Ici sur le prospect de Sapes, Grèce avec les étudiants de Nancy, Thessalonique, Athènes et Erlangen (projet ARTeMIS). Photo J. Cauzid	78
Figure 38 : produit matriciel montrant le lien entre la composition élémentaire de la roche (d), la composition élémentaire de chaque minéral de la roche (G) et la composition minérale de la roche (m). $CR(E_i)$ est la concentration de l'élément i dans la roche. $CM_j(E_i)$ est la concentration de l'élément i dans le minéral j. $CR(M_j)$ est la concentration du minéral j dans la roche (adapté de Wright and Doherty, 1970).....	79
Figure 39 : Evolution de la vraisemblance en fonction de la composition utilisée pour un mélange de 38% de chlorite ferrifère et 62% d'orthoclase. Une erreur de 5% est associée aux concentrations élémentaires. Le maximum de vraisemblance est obtenu pour une composition minérale de 37,8% chlorite et 62,5% d'orthoclase (code produit par A. Aboutaj).	81
Figure 40 : prise de mesures pLIBS sur les carottes du gisement de San Finx, Espagne. Les mesures ont été prises à intervalles réguliers d'un centimètre en partant d'un contact veine minéralisée-roche	

encaissante. Les données ont été ensuite traitées pour qu'à chaque point d'analyse soit associé un minéral (projet NEXT). Photo J. Cauzid	83
Figure 41 : variation du signal (unité arbitraire) des éléments dans les muscovites en fonction de leur position dans la carotte. En grisé : les veines de quartz minéralisées principalement en cassitérite et wolframite avec de la molybdénite et de la chalcopryrite en minéraux accessoires.	84
Figure 42 : développement de la fusion de données avec les outils portables. Les différents morceaux du processus de traitement ont été faits à partir de projets ou de sous-projets distincts.	86
Figure 43 : classification manuelle des pixels d'une image MEB-EDS à partir de trois éléments choisis : Fe (rouge), Al (vert) et C (bleu). On fait bien apparaître la pyrite (rouge), la sidérite (violet) et la dickite (vert).	87
Figure 44 : classification manuelle des pixels pour faire apparaître les proportions surfaciques des différents minéraux (Kim, 2022)	89
Figure 45 : spectre XRF avec la XRF sensu stricto en bleu, les diffusés élastiques et inélastiques du rayonnement de freinage du tube en rouge (ligne de base), les diffusés élastiques et inélastiques des raies d'émissions spécifiques de l'anode du tube en vert et un pic de diffraction en jaune.....	91
Figure 46 : spectres de fluorescence du quartz (bleu, densité 2,65), de la cassitérite (orange, densité ~6,9) et de la wolframite (gris, densité ~7,3). Les diffusés inélastiques sont d'autant plus intenses que la densité est faible. La ligne de base est d'autant plus élevée que la densité est faible.	92
Figure 47 : classification des pixels en 5 groupes selon l'information extraite des images brutes: A) fluorescence, B) ligne de base, C) diffusés des raies spécifiques du tube, D) pics de diffraction sur une zone limitée de l'échantillon (Thèse S. Sadeg).	93
Figure 48 : Les cinq axes du Laboratoire Commun CREGU. Ces axes ont été construits entre chercheurs du CNRS, de l'Université de Lorraine, ingénieurs et scientifiques d'Orano pour répondre aux problématiques prioritaires définies sur les gisements d'uranium (livret d'inauguration du LabCom CREGU).....	97
Figure 49 : capture d'écran de l'interface AMICS pour la classification des pixels d'une carotte du granite de Beauvoir analysée par μ XRF. Vert : albite, violet : amblygonite, bleu clair : apatite, gris foncé : lépidolite, rose : orthoclase, jaune : quartz, bleu foncé : topaze, rouge : minéral non reconnu, gris clair : pixels attribués à plus d'un minéral et blanc : pixels non-attribués	100
Figure 50 : (a) vue en lumière transmise (XPL). Cartes quantitatives μ XRF de Al ₂ O ₃ (b), CaO (c), FeO (d), MgO (e), MnO (f), Na ₂ O (g), SiO ₂ (h) and TiO ₂ (i) échelles en poids% d'oxyde (Fabre et al., 2022).	102
Figure 51 : Comparaison des dispersions des valeurs en poids% d'oxyde obtenus pour l'andalousite et calculées à partir des mesures ponctuelles en microsonde électronique (EPMA) ou en micro-imagerie (EPMA, μ XRF and μ LIBS). Chaque barre de couleur est normalisée entre les plus faibles (bleu) et les plus fortes (rouge) valeurs (Fabre et al., 2022).	102
Figure 52 : champs scientifiques classés par nombre d'articles suivant la recherche correlative imaging (sans guillemets) dans tous les champs des publications dans WebOfScience. La biologie arrive de loin première. Les Géosciences arrivent dernières et ne sont visibles que si au moins 25 ensembles sont représentés.....	103
Figure 53 : extrait du cahier des charges pour la réalisation de l'interface graphique de MARCIA....	104
Figure 54 : à gauche, tomographie d'une demi-carotte d'un forage de Siilinjärvi (Finlande). A droite, nappage sur la surface plane de l'échantillon de l'interprétation minéralogique faite à partir des images	

de μ XRF.	106
Figure 55 : Les différentes composantes de l'intelligence artificielle (Wang et al., 2022).....	107
Figure 56 : image μ LIBS pour un test sur micas lithinifères de gisements à W-Sn de classe mondiale dans le cadre de la Thèse de H. Legros (Legros, 2017). Données C. Fabre, non publiées acquises à l'ILM, Lyon.	110
Figure 57 : images obtenues par microsonde électronique. A gauche, image suréchantillonnée (un point d'acquisition tous les 0,1 μ m avec un faisceau de 2 μ m de diamètre). A droite, image superrésolue (reconstruite comme si il y a avait un point d'acquisition tous les 0,1 μ m avec un faisceau de 0,1 μ m de diamètre). Au centre, zooms sur les barres verticales situées à gauche des images, d'une largeur de 1,5 μ m chacune. Traitement des données M. Offroy.	111
Figure 58 : effets indésirables au niveau des discontinuités lors de la reconstruction d'une image dont les trois canaux de couleur ont été séparés, déformés indépendamment les uns des autres et superposés à nouveau. Stage M2 T. Malo.....	112
Figure 59 : maquette proposée pour l'accréditation 2024-2028 pour un parcours de géologue. En marron, les Unités d'Enseignement qui se font en partie ou en totalité sur le terrain.....	116
Figure 60 : aménagement de la maquette de la Figure 59 pour un parcours de scientifique en Sciences de la Terre et de l'Environnement. En bleu, les Unités d'Enseignement indispensables à un parcours pour un profil sans terrain. En marron, les Unités d'Enseignement correspondant à des terrains adaptés (accessibles ou virtuels). Les intitulés inscrits en blanc correspondent à des Unités d'Enseignement qui restent à créer.....	117

Table des Tableaux

Tableau 1: Volume horaire enseigné par année. Indication des niveaux. L1 1 ^{ère} année de Licence Sciences du Vivant, L3* 3 ^{ème} année de Licence pluridisciplinaire, L3** option commune aux L3 toutes de l'UL toutes filière confondues, M1 1 ^{ère} année de Master Sciences Terres Planète et Environnements, M2 2 ^{ème} année de Master Sciences Terres Planète et Environnements, 2A, 2 ^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie	16
Tableau 2 : Investissements du SCMEM 2012-2023	21
Tableau 3 : investissements dans les outils portables	24
Tableau 4 : séries de conditions établies pour la classification des pixels de la carte MEB-EDS de l'échantillon ELV44-92-1. 6 séries de conditions sont établies pour identifier le rutile, la pyrite, la sidérite, le quartz, l'ankérite et la dickite. A chaque minéral est associée une couleur. Les conditions se basent sur 7 éléments : Al, Si, S, Fe, O, Ti et Mn. D'autres informations élémentaires (C, Ca,...) ou le signal des électrons rétrodiffusés (SEM) auraient pu être utilisées également.....	88
Tableau 5 : pourcentages minéralogiques obtenus selon la méthode de mesure (Kim, 2022).....	90

Glossaire

2A: 2ème année d'école d'ingénieur

3A: 3ème année d'école d'ingénieur

AAP: Appel à projet

AAS : Atomic absorption spectrometry

ANR: Agence Nationale de la Recherche

ATR : Attenuated Total Reflectance

BRGM: Bureau de Recherche Géologique et Minière

BSE : Back-scattered electrons

CL : cathodoluminescence

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CNRT : Centre National de Recherche Technologique, Groupement d'Intérêt Public visant à développer les ressources minières de la Nouvelle-Calédonie

CM : cours magistral

CPER : Contrat de plan Etat-Région

CPP : Congé pour projet pédagogique

CRAN : Centre de Recherche en Automatique de Nancy

CRCT : Congé pour recherche et conversion thématique

DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft

EC : élément constitutif : subdivision d'une UE

ECTS : European credit transfer and accumulation system. Système européen de transfert et d'accumulation de crédits permettant de conserver le bénéfice d'UE validées lorsque l'on change d'Université.

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie

EDX : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, dénomination de l'EDS plus courante en XRF

EIT : Institut européen d'innovation et de technologie

EMN : Ecole des Mines de Nancy

ENSG : Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy

EPMA : Electron probe micro-analysis

ESRF : European synchrotron radiation facility

FTIR : Fourier-transform infrared

GPRE : Géosciences, Planètes, Ressources, Environnement

GRS : Gamma-ray spectroscopy
HeqTD : heure équivalent TD
INRAE : Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'alimentation et l'Environnement
IR : Infrarouge
KIC : Communautés de la connaissance et de l'innovation
KNN : K plus proches voisins
L1 : 1^{ère} année de Licence
L2 : 2^{ème} année de Licence
L3 : 3^{ème} année de Licence
LabCom : Laboratoire commun
LabEx R21 : Laboratoire d'Excellence ressources pour le 21^{ème} siècle
LA-ICP-MS : Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry
LIBS : Laser-induced breakdown spectroscopy
LUE : Lorraine Université d'Excellence
M1 : 1^{ère} année de Master
M2 : 2^{ème} année de Master
MEB : Microscope électronique à balayage
MET : Microscope électronique en transmission
MLA : Mineral liberation analysis
OSU : Observatoire des Sciences de l'Univers
OTELo : Observatoire Terre et Environnement de Lorraine
PEPR : Programmes et équipements prioritaires de recherche de l'ANR
pFTIR : FTIR en version portable
pLIBS : LIBS en version portable
pRaman : Raman en version portable
pVNIR-SWIR : VNIR-SWIR en version portable
pXRD : Diffraction des rayons-X en version portable
pXRF : XRF en version portable
RéGEF : Réseau Géochimique et Expérimental Français
ROI : Région d'intérêt
SCMEM : Service commun de microscopie électronique et de microanalyse X
SE : Secondary electrons
SEE : Sols Eaux Environnement, parcours Master 2 du Master STPE
SHS : Sciences Humaines et Sociales
SIMS : Spectrométrie de masse des ions secondaires

SMGE : Systèmes Métallogéniques : Géologie et Exploration, parcours Master 2 du Master STPE

SSE : Système Sols et Eaux, orientation de M1 au sein du Master STPE

STEM-in-SEM : Microscope électronique en transmission à balayage dans un MEB

STPE : Sciences de la Terre et des Planètes, Environnement, mention de Master

STR : Système Terre et Ressources, orientation de M1 au sein du Master STPE

TD : Travaux dirigés

TP : Travaux pratiques

UE : Unité d'enseignement

UL : Université de Lorraine

VNIR-SWIR : Visible near-infrared short wavelength infrared

XCT : X-ray computed tomography

XRD : Diffraction des rayons-X

XRF : X-ray fluorescence

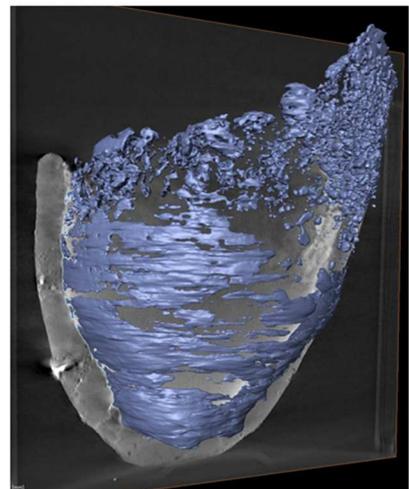
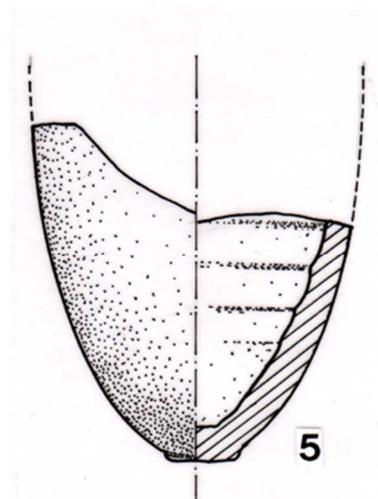
μ LIBS : LIBS fonctionnant avec un faisceau laser de diamètre de l'ordre de quelques micromètres

μ Raman : Raman fonctionnant avec un faisceau laser de diamètre de l'ordre du micromètre

μ XRF : XRF fonctionnant avec un faisceau de rayons-X de diamètre de l'ordre de quelques micromètres

PARTIE I : CV ET INFORMATIONS

ADMINISTRATIVES



Les Figures bonus : creuset de fusion du Hérapel inventorié 6274 au musée de la cour d'or (Metz). Photographie à gauche, dessin en coupe au centre, tomographie X à droite avec représentation du reste de fusion en bleu et corps du creuset en gris. Une coulure de bronze a pu être suivie par tomographie de l'intérieur à l'extérieur du creuset. La partie à l'extérieur a été imagée par μ XRF (LMOPS, XGT 7000 Horiba) et révèle un alliage très hétérogène. L'analyse par XRF portable montre que cet alliage contient de l'étain, absent des mines aux alentours du Hérapel, suggérant donc des routes commerciales pour l'apport en étain soit sous forme de minerai, soit sous forme d'artefacts refondus par la suite. Données non publiées. Collaboration GeoRessources, ERMINA, HISCANT-MA, LMOPS, Musée de la cour d'or.

1.1 Curriculum vitae

Jean CAUZID
47 ans
Marié, 2 enfants



Coordonnées professionnelles :
Université de Lorraine
UMR 7359 GeoRessources
BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Tél. : 03-72-74-55-76
Courriel : jean.cauzid@univ-lorraine.fr

DEROULEMENT DE CARRIERE

- **2007 - présent** **Maître de Conférences**, Université de Lorraine, Nancy.
Enseignement : métallogénie, techniques d'analyses des échantillons géologiques.
Recherche : techniques d'analyse des échantillons solides, métallogénie.
- **2008 - 2010** **Collaborating Scientist** sur la ligne de lumière ID22 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble.
Recherche : quantification des terres rares, techniques d'imagerie et d'analyse des objets inclus dans des échantillons géologiques opaques.
- **2006 - 2007** **Chercheur postdoctoral**, ESRF, Grenoble.
Recherche : métallogénie, systèmes hydrothermaux.
- **2002 - 2005** **Doctorat**, université Paris 7, mention très honorable avec félicitations du jury, Université Paris 7 et ESRF.
Spécialité : Géochimie fondamentale et Appliquée.
Titre de la thèse : Géochimie et imagerie X des fluides inclus dans les systèmes hydrothermaux fossiles : développements expérimentaux.

AUTRES EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- **2002** **Professeur contractuel** de mathématiques et de physique, BEP et CAP. LEP du Nivolet, Savoie.
- **1999 - 2001** **Coordinateur d'un programme de développement rural**, service militaire de la coopération (16 mois) puis service civil (10 mois), AFVP, Lokossa, Bénin.
Objectifs : accroître les capacités en maîtrise d'ouvrage des associations villageoises.
Responsabilités : budget, gestion d'équipe, relations avec les partenaires : villages, préfecture, directions départementales (hydraulique et éducation), Union Européenne.
Réalisations : 61 écoles, 3 puits.

FORMATION

- **1998** **Bachelor of Science**, Honours Degree, Monash University, Melbourne, Australie.
Spécialité: Sciences de l'Environnement.
Titre du mémoire: Arsenic geochemistry at Walhalla, Victoria, Australia.
- **1998** **Ingénieur géologue**, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.
Spécialité: gestion des eaux, hydrogéologie, environnement.

RESPONSABILITES ET CHARGES ADMINISTRATIVES

En cours

- **Depuis 2022** **Co-responsable de l'axe « outils-instrumentation-innovation technologique appliqués aux gisements d'uranium »** du LabCom CREGU UL-ORANO.
- **Depuis 2022** **Responsable de la partie « outils portables »** du projet ERASMUS+ ARTeMIS (Action for Research and Teaching Mining exploration Inclusive School). Universités de Lorraine, Erlangen, Thessaloniki et Athènes.
- **Depuis 2021** **Co-responsable du montage de la maquette du Master1** Sciences de la Terre, des Planètes et de l'Environnement pour l'habilitation 2024-2029
- **Depuis 2020** **Co-responsable de l'axe transversal « outils analytiques »** du LabEx R21.
- **Depuis 2012** **Responsable scientifique du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyse X**, plateforme GeoRessources

Passées

- **2015 – 2021** Membre du Bureau du Pôle Scientifique OTELO
- **2013 – 2021** Membre élu « collègue B » au Pôle Scientifique OTELO
- **2009 - 2015** Webmaster du Département des Géosciences, Université de Lorraine.
- **2011 – 2012** Membre d'un Review Committee de l'ESRF.
Charge : évaluation de la pertinence scientifique des demandes de temps de faisceau dans les domaines relevant des Sciences de la Terre et de l'Univers et de l'Archéométrie (« Environment and Cultural Heritage »).
- **2006 - 2007** Responsable du laboratoire de préparation des échantillons de la ligne de lumière ID22 (ESRF).
- **2003 - 2004** Représentant des doctorants au conseil du Laboratoire de Géosciences Marines (UMR 7097).

1.2 Présentation synthétique de l'activité d'enseignement

1.2.1 Matières enseignées jusqu'en juillet 2024

A ma prise de poste, mon profil d'enseignement était décousu avec de l'hydrogéologie, de la thermodynamique, de la métallogénie, des techniques d'étude des roches et de la géologie générale. J'ai donné un peu de cohérence à cette partie de mon travail en cédant les cours d'hydrogéologie et de thermodynamique. J'ai conservé un volume d'heures en première année de licence et ajouté du terrain au niveau Master 1 et, à partir de 2022, en Master 2. J'ai pu ainsi recentrer mes interventions en Master sur deux grands domaines qui correspondent à mon domaine de recherche : les techniques analytiques et la métallogénie.

Depuis mon demi-CRCT (2016-2017) j'ai réduit mon volume horaire annuel à un peu plus de 200 heures équivalent TD. Cette baisse s'est faite principalement par l'abandon des cours magistraux « introduction aux Géosciences » dispensés aux 500 étudiants de première année de Licence Sciences de la Vie et répartis en trois amphithéâtres (Tableau 1).

Je suis responsable des Unités d'enseignement suivantes :

- S702 (Master 1, semestre 7) « Outils d'observation et d'analyse en géosciences », 50h, 5 ECTS. J'y ai renouvelé l'approche pour introduire les aspects sécurité (laser et radioprotection) ainsi que du travail sur logiciels spécifiques pour se confronter au traitement de données réelles. Les données sont acquises sur des échantillons d'intérêt pour les enseignements du S8.
- S805 (Master 1, semestre 8) « Métallogénie », 75h, 7 ECTS. J'ai été moteur dans la mutualisation d'une partie des cours magistraux de cette UE avec celle dispensée aux étudiants de 2^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie
- S902 (Master 2, semestre 9) « Processus Métallogéniques », 50h, 5 ECTS
- S907 (Master 2, semestre 9) « Exploration Géochimique: Applications à la Prospection », 25h, 2 ECTS. J'y ai mis en place de nouveaux travaux pratiques avec les outils portables pour apprendre aux étudiants à concevoir une base de données des mesures

Tableau 1: Volume horaire enseigné par année. Indication des niveaux. L1 1^{ère} année de Licence Sciences du Vivant, L3 3^{ème} année de Licence pluridisciplinaire, L3** option commune aux L3 toutes de l'UL toutes filière confondues, M1 1^{ère} année de Master Sciences Terres Planète et Environnements, M2 2^{ème} année de Master Sciences Terres Planète et Environnements, 2A, 2^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie*

Année	Niveaux	CM	TP	TD	Total HeqTD
2022-2023	L1, M1, M2, 2A	32	86	44	178
2021-2022	L1, M1, M2, 2A	33	80	100	217
2020-2021	L1, L3**, M1, M2, 2A	33,5	66	94	204
2019-2020	L1, M1, M2, 2A	32	59	119	215
2018-2019	L1, M1, M2, 2A	27,5	55	110,5	202
2017-2018	L1, M1, M2, 2A	37	83	99	222
2016-2017	M1, M2	18,5	17	86	119
2015-2016	L1, M1, M2, 2A	82	76	130	283

2014-2015	L1, M1, M2, 2A	82,5	78,5	96	263
2013-2014	L1, M1, M2, 2A	68	71	86	237
2012-2013	L1, M1, 2A	66	100	61	237
2011-2012	L1, M1, M2, 2A	76	93	92	263
2010-2011	L1, M1, M2, 2A	78	47	92	235
2009-2010	L1, L3*, M1, M2, 2A	83	40	32	195
2008-2009	L1, L3*, M1, M2, 2A	80	73,6	40,5	220
2007-2008	L1, M1, 2A	59	69	35	192

1.2.2 Matières enseignées à partir de septembre 2024

Je suis bénéficiaire d'un Congé pour Projet Pédagogique (CPP) pour le deuxième semestre de l'année universitaire 2023-2024. L'objectif de ce projet est de donner les connaissances transverses en programmation et statistiques à nos étudiants dès la Licence et de forcer leur utilisation dans les domaines disciplinaires à chaque étape de leur formation. Le but est de leur donner des compétences de base en analyse des données volumineuses, domaine des sciences qui rattrape la géologie depuis quelques années. En Master, l'objectif est d'y ajouter les spectroscopies pour créer un pôle de compétence complémentaire des pôles de l'ENSG (modélisation 3D) et de l'EMN (stabilités d'ouvrages). Cet axe pédagogique peut constituer l'ossature d'un nouveau parcours de formation moins focalisé sur le terrain qui perdrait son rôle de situation intégratrice au profit du traitement des données. Cette évolution peut se faire en conservant un lien pédagogique et temporel entre les situations intégratrices des étudiants dans les cursus traditionnels (terrain) et celle des étudiants dans ce cursus à construire. Il n'est pas question de concevoir une formation sans terrain mais il doit être possible de limiter le terrain à des zones sélectionnées compatibles avec certains handicaps. Outre permettre l'accueil des handicaps à l'échelle des formations en Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement à l'Université de Lorraine, ce parcours ouvrirait aussi notre recrutement vers des publics moins demandeurs de travail à l'extérieur mais intéressés par les géosciences et le traitement des données (§3.5).

Le CPP me permettra de monter, pour septembre 2024, les enseignements en programmation et statistiques de la Licence au Master 1. Le programme se décline comme suit :

- S2 : une UE de programmation et statistiques centrée sur les statistiques descriptives et la programmation python
- S3 : une UE de programmation et statistiques centrée sur les tests statistiques et les ACP avec une introduction à la programmation sous R
- S4 : un TP de statistique et programmation préparatoire à un TP de paléontologie
- S5 : un TP de statistique et programmation préparatoire à un TP de géochimie
- S6 : un TP de statistique et programmation préparatoire à un TP de géologie structurale
- S7 : une situation intégratrice basée sur un échantillon proposé par un chercheur ou enseignant-chercheur et combinant : de la bibliographie en lien avec l'échantillon, du traitement de données μ XRF acquises sur l'échantillon, un travail de statistiques sur les données extraites de la μ XRF, de la représentation minéralogique sur la base des travaux de spectroscopie et statistiques et enfin un rendu écrit au chercheur ayant prêté l'échantillon. Cela représentera environ 25h de travail en présentiel et 50h de travail « à la maison » pour chaque étudiant, le travail étant fait par groupes de trois étudiants environ.

J'ai heureusement trois collègues qui ont accepté de participer aux enseignements de statistiques et

programmation : Laurence Mansuy, Marie-Camille Caumon et Cécile Fabre.

Pour parvenir à mener ce projet, je laisserai des enseignements de « processus concentrateurs » en M2 et une partie des enseignements de métallurgie en M1. Je reprendrai par contre ceux de reconnaissance des minéraux opaques (macro et micro) en M1.

1.2.3 Projets d'enseignement internationaux en formation initiale

En formation initiale, j'ai participé ou participe à deux projets européens visant à créer du lien avec des centres de formation au-delà des frontières françaises. Le projet le plus récent porte sur la mise en œuvre des outils spectroscopiques portables sur le terrain (§2.5), le projet précédent se focalisait sur l'analyse de carottes de forages. Les principales caractéristiques de ces projets sont données ci-dessous.

Projet ERASMUS+ ARTeMIS 2021-2024 – Projet porté par l'UL (Alexandre Tarantola)

Objectifs du programme : Apprendre aux étudiants de Master 2 (Nancy, Erlangen, Athènes et Thessalonique) à concevoir une campagne de terrain en y incluant les outils spectroscopiques portables. Les préparer en amont sur le maniement des outils, les accompagner sur le terrain pour la mise en œuvre et les suivre après le terrain pour l'exploitation. Utiliser ce projet pour évaluer, avec l'aide de l'Institut de Formation en Ergothérapie, les types de handicaps qui sont compatibles avec le terrain et sa logistique, points les plus bloquants pour l'accueil de ces profils étudiants dans les formations en Géosciences.

Tâches : Responsable de la partie « outils de terrain ».

Bailleur : Union Européenne, programme ERASMUS+

Budget : 240k€

Collaborations : Universités d'Erlangen (Allemagne), Athènes (Grèce) et Thessalonique (Grèce)

Projet KIC EUROCORE 2017-2020 – Projet porté par l'UL (Anne-Sylvie André-Mayer)

Objectifs du programme : construire des bases de données d'analyses de carottes de forage prises en conditions réelles et sur échantillons de référence. Mettre en place des salles dédiées à l'étude des carottes de forages. Apprendre aux étudiants à gérer de grandes quantités de mesures et y chercher l'information. Développer des modules de formation en ligne et en présentiel destinés au log de carottes, à la prise de mesures et à la gestion de grandes quantités de mesures. Rendre accessible l'ensemble du projet sur une base de données en ligne. 7 gisements de références ont été sélectionnés, un forage complet de chaque gisement a été envoyé à Tallin, Nancy et Madrid. Des portions des forages de Nancy ont été tomographiées et l'ensemble des forages (100 à 400 mètres chacun) sont en cours de mesure à Nancy avec les outils portables XRF, LIBS, FTIR et Raman.

Tâches : Responsable du work package 3 « spectroscopies ».

Bailleur : Union Européenne, programme KIC EIT Raw Materials

Budget : 800k€ dont 80k€ pour la partie « spectroscopies »

Collaborations : GTK (Service Géologique de Finlande), TalTech (Université Technique de Tallin, Estonie), Fraunhofer Institute (Fürth, Allemagne), UPM (Université Polytechnique de Madrid, Espagne), CREGU (Filiale recherche Total/ORANO, Nancy, France)

1.2.4 Formation continue

Par ailleurs, j'ai monté trois formations à destination des personnels déjà en poste en recherche académique ou dans le milieu marchand, décrites ci-dessous.

Ecole de microscopies électroniques

Objectifs du programme : Initier les utilisateurs potentiels d'appareils de microscopie électronique (Microscope Electronique à Balayage, Microsonde Electronique, Microscope Electronique en Transmission) aux potentialités de ces techniques, à l'acquisition des données et à leur traitement. 20h. Formation acceptée pour les crédits de l'Ecole Doctorale SIRENA.

Tâches : porteur de la formation.

Bailleur : fonds propres des plateformes accueillant les TP.

Formation outils portables et exploration aurifère

Objectifs du programme : Formation continue de cinq jours pour les professionnels miniers, chercheurs, post-doctorants ou doctorants souhaitant se former aux prises de mesures par outils portables dans le cadre de l'exploration des gisements d'or. Fonctionnement du système géologique de l'échelle crustale à celle du dépôt expliquant les conditions de formation des gisements d'or en Afrique de l'Ouest, indicateurs de la présence des minéralisations. Présentation des outils portables et de leur potentiel pour la détection des indicateurs de la présence des minéralisations. Principe physique des différentes techniques, techniques élémentaires ou minéralogiques, appareillages, spécificités des outils portatifs, conditions analytiques et traitement des données inclus dans les équipements, influence de la préparation des échantillons, caractère qualitatif ou quantitatif des mesures, et, pour les techniques concernées, sécurité de l'opérateur.

Tâches : responsable de la partie « outils portables »

Bailleur : WAXI - <https://waxi4.org/>

Formation XRF portable

Objectifs du programme : Formation continue de un à trois jours pour les professionnels souhaitant se former à la prise de mesures par fluorescence X portable. Principe physique, appareillages, spécificités des outils portatifs, conditions analytiques et traitement des données inclus dans les équipements, influence de la préparation des échantillons, caractère qualitatif ou quantitatif des mesures, sécurité de l'opérateur.

Tâches : porteur de la formation.

Bailleur : entreprise demandeuse (à ce jour : AREVA et Arethuse Geology)

1.3 Responsabilités administratives

1.3.1 Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X

Je suis depuis 2012 Responsable Scientifique du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM). C'est une plateforme de GeoRessources comprenant trois Microscopes Electroniques à Balayage (MEB), deux microsondes de Castaing (EPMA) et un XRF produisant un faisceau focalisé (μ XRF). La responsabilité scientifique consiste à établir les règles d'accès des

personnes désireuses de procéder à des analyses, établir les conditions administratives et financières d'accès selon les statuts, assurer la cohérence des investissements (Tableau 2) avec la politique scientifique du laboratoire et avec les besoins des utilisateurs, et, enfin, de mener en interne des travaux de développements méthodologiques en coordination avec les fabricants de matériels et les utilisateurs cherchant à opérer aux limites des possibilités des matériels. Cette tâche passe par la gestion administrative et budgétaire du service en lien avec le secrétariat général du laboratoire GeoRessources, l'animation de l'équipe du SCMEM (5 personnels en 2012, 3 personnels en 2022), le développement du parc analytique (4 machines en 2012, 6 machines en 2022) et l'accueil des utilisateurs. Le budget annuel de fonctionnement est de 120k€ hors salaires. Sur ces dix ans, des investissements importants ont été faits (Tableau 2). En parallèle du développement des moyens analytiques, des modifications d'infrastructure ont été menées pour permettre l'utilisation des moyens analytiques en autonomie par les utilisateurs. Des actions de formations au niveau doctoral et à l'échelle du pôle scientifique ont été lancées pour améliorer le niveau général de connaissance des utilisateurs. Cela s'est fait par la conception d'une Ecole de Microscopies Electroniques réalisée en février 2020 et basée principalement sur des travaux pratiques menés sur les équipements du SCMEM (GeoRessources) et sur le Microscope Electronique en Transmission du Laboratoire Sols et Environnements. Cette école, annulée en 2021 à cause du covid, est reprogrammée en décembre 2023. Ce travail de fond se traduit aussi par la mise à disposition de codes informatiques pour faciliter les traitements des données et redonner aux utilisateurs le pouvoir sur leurs données (§2.8.2). Enfin, la recherche est soutenue par le démarrage d'une thèse dédiée à l'exploitation des signaux « parasites » enregistrés en XRF et habituellement ignorés (§2.8.4). Cette thèse financée par une bourse ministérielle se fait sous la direction de personnels des laboratoires GeoRessources et CRAN (UMR 7039).

Je tiens à remercier ici le laboratoire GeoRessources pour son soutien quotidien et le pôle scientifique OTELo pour son support répété, notamment dans le cofinancement des réparations qui ne sont pas listées dans les investissements (Tableau 2). Les encadrements d'étudiants liés aux développements en traitement des données sont inclus dans la partie 1.4.4

A travers le SCMEM, je participe à la plateforme ANATELo en cours de labellisation LUE-INFRA+ (label qualité délivré par Lorraine Université d'Excellence). Cette plateforme est « *la plateforme Géochimie et Physico-chimie [] dédié à l'étude d'échantillons d'origine géologique et environnementale jusqu'à ceux produits par l'activité humaine, sous forme de matrices solides, liquides mais aussi gazeuses* » ("ANATELo sur Plug in labs Lorraine," 2023) du pôle Scientifique OTELo et rassemble les moyens humains et matériels des UMR et de l'UAR.

Par ailleurs, le SCMEM est membre de RéGEF et présent dans les réseaux MMAE (Microscopie et Microanalyses Electroniques) et SPIX (Spectroscopie et Imagerie X). « *RéGEF est une Infrastructure de Recherche transversale, inscrite sur la feuille de route 2022 du MESRI [qui] regroupe des instruments de mesure, d'imagerie et d'expérimentation au service d'une recherche scientifique qui s'intéresse aux transferts et transformations des éléments chimiques et de leurs combinaisons moléculaires. Ceci, à toutes les échelles de temps et d'espace dans le fonctionnement et l'évolution du système Terre et du système solaire en général. Au sein de la Terre solide ou de ses enveloppes externes que sont l'hydrosphère et l'atmosphère, mais aussi au travers des interactions entre ces enveloppes, jusqu'aux interactions entre le vivant et le minéral.* » ("RéGEF – Réseau Géochimique et Expérimental Français," 2023).

La participation à ces différentes structures est partagée entre le Responsable Technique (Andrei Lecomte) et le Responsable Scientifique (moi) du SCMEM.

Tableau 2 : Investissements du SCMEM 2012-2023

Années	Equipements	Budget - Bailleurs
2023	μLIBS – 150k€	150k€ - Projets Européens, fonds propres, IRAP
2022	AMICS MEB (TESCAN) et μXRF – 200k€	200k€ - CPER
2021	Mise à niveau MEB JEOL	56 k€ - Projets Européens
2020	EPMA	1100 k€ - CPER, FEDER, Métropole, ASGA, Fonds propres
2018	Compléments logiciels MEB + moyens informatiques stockage et post-traitement des données	20 k€ - OTELo, Fonds propres
	Mise à niveau MEB Hitachi	22 k€ - Fonds propres
2017	μXRF M4 Bruker Tornado	170 k€ - LabEx R21, Camot ICEEL, CREGU
2016	MEB TESCAN Vega3	131k€ - Carnot ICEEL, CPER, fonds propres
	Remplacement EDS MEB Hitachi	15 k€ - CPER
2014	Détecteur STEM MEB Hitachi	27k€ - INSU, OTELo
2013	Cathodoluminescence4 canaux	80k€ - CPER
2012	Métalliseur	40k€ - Fonds propres

1.3.2 Responsabilités et mandats locaux ou régionaux

Je me suis investi fortement dans la vie d'OTELo qui est tout à la fois :

- le Pôle Scientifique de l'Université de Lorraine rassemblant les unités de recherche en sciences de la Terre prises au sens large.
- l'Observatoire des Sciences de l'Univers (OSU) de Nancy. Les membres du Conseil du Pôle Scientifique (UL) sont également membres du Conseil de l'OSU (CNRS).
- L'UAR (3562) servant de support administratif à l'exercice des tâches du Pôle Scientifique et de L'OSU

OTELo est donc en Lorraine le lieu de coordination des laboratoires UL-CNRS-INRAE impliqués en Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement. J'ai été membre élu du Conseil de Pôle de 2014 à 2022 et membre nommé au Bureau de Pôle de 2015 à 2022. Je reste à ce jour membre du réseau métier « outils » et référent « outils de terrain » dans ce réseau. Ces réseaux mis en place par le Pôle Scientifique OTELo permettent d'accroître la circulation de l'information en son sein. L'objectif est d'orienter au mieux les demandes et de coordonner les efforts financiers, humains et matériels pour assurer une gestion la plus efficace possible des ressources à l'échelle du Pôle Scientifique. Les membres d'un réseau ont comme seule obligation de participer aux échanges pour diffuser les informations. Les référents sont chargés de répondre, ou à défaut d'orienter au bon endroit, les demandes venant de l'intérieur ou de l'extérieur du réseau. Ils sont également en charge de l'animation de leur réseau.

Je n'ai pas renouvelé ma candidature au Conseil de Pôle aux élections de janvier 2022 – et je ne suis donc plus membre du bureau du pôle – pour pouvoir rédiger mon Habilitation à Diriger les Recherches, préparer la maquette du Master GPRE pour la prochaine habilitation et prendre la responsabilité du Master 1 GPRE en 2024.

1.3.3 Responsabilités à venir

A compter du 1^{er} janvier 2024, je serai Directeur Adjoint du laboratoire GeoRessources. J'ai rejoint l'équipe de direction pour travailler plus spécifiquement sur les plateformes. Il y a des enjeux importants de structuration de l'offre de moyens techniques. Ces enjeux sont présents à l'échelle du laboratoire avec des moyens anciennement disponibles à pérenniser et des moyens nouveaux à établir, dans un contexte de rareté des postes de personnels techniques. Les enjeux se trouvent aussi à l'échelle du Pôle Scientifique (ANATELo), de la Région Grand-Est (CPER) et à l'échelle nationale (RéGEF) avec des pressions plus ou moins fortes pour la mutualisation d'équipements. Les objectifs d'optimisation de l'utilisation et d'économies d'échelle en arrière-plan de ces pressions ne doivent conduire ni à des compromis techniques remettant en cause les objectifs scientifiques des équipes, ni à la création d'entités techniques qui prendraient leur autonomie thématique vis-à-vis de ces mêmes équipes. C'est la science qui doit diriger l'offre de moyens et la rationalisation éventuelle de cette offre, si jamais elle s'avère nécessaire, doit être conduite en regard des enjeux stratégiques du laboratoire, des axes et des équipes. Il y a également de forts enjeux de gestion financière et administrative en lien avec le financement sur projet de la recherche et de la lourdeur des justifications que cela induit. Sans avoir de recette pour résoudre ces difficultés, il est probable que des solutions partielles existent, à construire avec nos tutelles.

A compter du 1^{er} septembre 2024, je serai Responsable du Master 1 STR (Système Terre et Ressources). Je suis actuellement impliqué dans l'établissement de la nouvelle offre du Département pour l'accréditation 2024-2028. Je compte utiliser cette fonction pour appuyer les démarches permettant de concevoir et ouvrir un nouveau cursus de géosciences, beaucoup plus compatible avec les handicaps. Il ne s'agit pas de remplacer les cursus existants mais de créer un cursus parallèle ayant l'essentiel des enseignements en commun tout en réservant du temps pour préparer et exécuter des mises en situations qui ne soient pas centrées sur le déplacement de l'étudiant sur le terrain (§3.5).

1.4 Présentation synthétique du parcours de recherche

1.4.1 Evolution de l'activité de recherche

J'ai soutenu ma thèse de doctorat de l'Université Paris VII en 2005. Mes travaux de thèse ont été faits à cheval entre le laboratoire des Géosciences Marines de l'Institut de Physique du Globe de Paris et la ligne de lumière ID22 du synchrotron européen de Grenoble (ESRF). J'ai développé dans cette période l'analyse élémentaire des inclusions fluides par rayons X générés par rayonnement synchrotron. Les techniques étaient la fluorescence X et la spectroscopie d'absorption X proche du seuil. J'ai poursuivi mes travaux de thèse sur la même thématique en post-doctorat sur la ligne de lumière ID22 de l'ESRF. J'ai réussi en 2007 le concours pour devenir Maître de Conférences au département des Géosciences pour la partie enseignement et pour la recherche au laboratoire G2R de l'Université Henri Poincaré à Nancy, depuis fusionné avec d'autres laboratoires ou équipes pour devenir le laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine. J'ai poursuivi mes travaux de post-doctorat en prenant un poste de chercheur associé à l'ESRF en parallèle de mon poste de Maître de Conférences de 2008 à 2010. J'ai donc œuvré dans la continuité de mes travaux antérieurs, à utiliser la puissance et la versatilité du rayonnement synchrotron pour l'analyse des objets géologiques.

A la fin du contrat de chercheur associé, j'ai continué à utiliser le rayonnement synchrotron dans le cadre de la thèse de Julien Bonnet qui a étudié la géochimie du germanium dans le contexte des gisements de type Mississippi Valley (MVT) du Tennessee. En parallèle de ces travaux, je me suis ouvert aux équipements disponibles à Nancy. Le pôle Lorrain en géosciences est exceptionnel quant à la variété des moyens analytiques disponibles et la durée de l'engagement des équipes de recherche pour l'application des nouveautés aux échantillons relevant des Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement. Je me suis donc investi localement en appuyant ma contribution sur les compétences acquises dans le cadre du grand instrument ESRF : service de l'utilisateur, expertise technique, volonté de développement. Deux axes parallèles ont été suivis : d'une part les outils de laboratoire, généralement associés à un poste technique et d'autre part les outils spectroscopiques portatifs qui permettent de déporter les mesures sur le terrain mais ne bénéficient pas d'un personnel technique disponible au moment de la mesure. L'idée a été de tirer profit de l'exceptionnel environnement technique de la place Nancéienne et notamment du laboratoire GeoRessources en ayant, chaque fois que c'était possible, un équivalent de terrain aux outils de laboratoire.

Pour l'activité outils portables, l'objectif est de travailler sur des appareils existants et disponibles commercialement. Le but est d'en accroître l'applicabilité en développant les méthodologies de mise en œuvre, le traitement innovant des données collectées et la combinaison des différentes mesures entre elles. L'objectif final est de permettre aux équipes de recherche d'emporter ces outils sur leurs terrains pour obtenir des données in-situ, orienter le travail et aider à l'échantillonnage. Le travail a commencé par une collaboration avec les archéologues de l'équipe d'accueil HISCANT-MA (EA 1132) et les bénévoles de l'association ERMINA. Ce projet a été soutenu par l'obtention d'un projet PEPS « Mirabelle » en 2015 pour l'étude du district minier du Warndt. La transformation de ce premier financement en projet ANR n'a malheureusement pas abouti (AAPG 2016, 2017, 2018). En 2016, j'ai bénéficié d'une demi-année de CRCT pour pousser le projet d'archéomine et lui trouver des projets complémentaires. Cette année de travail a en partie abouti au constat qu'un projet académique centré sur l'utilisation des outils portables avait peu de chances d'aboutir en raison du faible niveau de preuve scientifique sur l'applicabilité réelle de ces outils. Pour avancer, les efforts se sont donc déplacés de projets de connaissance amont vers des projets de développement pour prouver la faisabilité technique. Les financements (§1.4.3) ont été trouvés d'une part auprès de l'industrie : contrats ORANO, EPC, CTCV, projet IMERYSLabEx R21 et d'autre part par réponse à des appels d'offres : projets H2020 NEXT et ERAMIN LIGHTS. En parallèle de ces travaux de recherche, des projets d'enseignement ont été montés pour capitaliser les connaissances. Certains modules ont été pensés pour la formation continue (§1.2.4) avec des actions menées auprès d'AREVA, d'Arethuse Geology et dans le cadre des cours WAXI (Western Africa Exploration Initiative). Un projet a également été pensé pour la formation initiale (KIC EUROCORE, §1.2.3). Enfin, un outil a été conçu et breveté pour automatiser la prise de mesure avec les outils portables (Formations Innovantes UL-Région, §1.4.6). Quand cela a été nécessaire, je suis allé chercher les financements pour obtenir les outils qui manquaient (Tableau 3). Maintenant que la démonstration des possibilités est faite et que les outils sont disponibles, une réorientation est possible vers des projets plus académiques qui se traduisent déjà dans les actions GReECE (bourse LUE, §1.4.3) et ARTeMIS (ERASMUS+, §1.2.3).

Tableau 3 : investissements dans les outils portables

	Matériel	Budget
2021	pLIBS, pXRF	86 k€ - Projets européens
2020	pVNIR-SWIR et accessoires	145k€ - Projets Européens, Carnot ICEEL, Extra&Co
	Kit de préparation de terrain	7 k€ - Projets Européens
2015	pXRF	35k€ - CPER

Pour les outils de laboratoire, l'objectif est d'extraire le maximum d'information d'images pour lesquelles une information complexe est contenue en chaque pixel sous la forme d'un spectre. Ce travail sur les images hyperspectrales demande de travailler sur les conditions analytiques, sur la compréhension des mécanismes physiques et de fouiller des données de grand volume. Il s'agit donc d'extraire le maximum d'une unique technique. Ce second axe est celui pour lequel le travail de recherche a été le plus supporté en investissements mais pour lequel moins de projets ont été obtenus pour en assurer le fonctionnement. Les développements ont donc été longtemps faits par des projets et stages étudiants et se poursuivent maintenant par un projet de thèse sur le traitement des données μ XRF (§2.8.4).

Que ce soit sur les outils portables ou les outils de laboratoire, ma recherche consiste à convertir l'information issue des interactions photons/matière et électrons/matières en données géochimiques d'intérêt. Les développements sont appliqués à des projets de recherche tournés vers les ressources minérales : métaux critiques du Tennessee et de Grèce, métaux de base de la ceinture pyriteuse ibérique, lithium du Portugal, lithium béryllium et métaux critiques du granite de Beauvoir. Outre les publications dans des journaux, une grosse partie du travail produit des librairies ou programmes python qui sont publiés sous des licences libres (GPL ou MIT) pour permettre aux utilisateurs de s'en saisir.

1.4.2 Animation de la recherche

a. Groupe « Outils portables »

J'anime un groupe informel dédié aux outils de terrain au sein de GeoRessources. Le cœur de ce groupe rassemble deux enseignants-chercheurs (C. Fabre et moi), deux ingénieures de recherche (M.-C. Caumon et O. Barrès) et une ingénieure d'étude (L. Salsi). Nous travaillons à développer les procédures de mise en œuvre et les méthodes de traitement des données avec les outils spectroscopiques portables. Le but est de parvenir à terme à une utilisation routinière de ces outils par les projets de recherche pour orienter les missions de terrain, rassembler des données in-situ et aider à la sélection des échantillons. D'autres enseignants-chercheurs et chercheurs s'associent aux projets montés par le groupe informel ou viennent chercher le groupe pour une participation à des projets qu'ils montent de leur côté. Les projets de ce groupe sont inclus dans la liste des projets de recherche de la section 1.4.3

b. LabEx R21

Outre ce groupe informel, je suis co-responsable de l'axe transversal « outils analytiques » du LABEX R21 pour la période 2020-2025. Le LabEx R21 a trois objectifs principaux :

- comprendre les processus de formation des gisements de métaux, et le cycle naturel et anthropique des métaux stratégiques;
- développer des outils et procédés innovants pour mieux maîtriser et exploiter les gisements ;
- appréhender l'impact environnemental de ces métaux une fois disséminés dans l'écosystème.

Suite à sa période initiale (2011-2019), le LabEx R21 a évolué pour la période 2020-2025 en s'enrichissant de nouveaux axes thématiques. Outre la mise en place d'axes thématiques centrés sur un type de ressource ou une zone géographique, de nouveaux d'axes transversaux ont été établis pour mener les développements indispensables aux travaux prévus dans les axes thématiques. L'axe transversal « outils analytiques » dans lequel je me suis investi anime les travaux portant sur les outils de mesure géochimiques, géophysiques et d'échantillonnage et cherche à lever les verrous techniques liés à l'échantillonnage, la gestion des données, la chimométrie et la gestion des différentes échelles.

c. LabCom CREGU

Je suis également co-responsable de l'axe « outils-instrumentation-innovation technologique appliqués aux gisements d'uranium » du LabCom UL-CNRS-ORANO CREGU.

Le but du travail dans cet axe du LabCom CREGU est de favoriser le déploiement sur le terrain et sur site de production d'instruments et d'approches innovants en ciblant l'exploitation maximale des signaux, l'automatisation du traitement des données et la réconciliation des informations obtenues avec des techniques complémentaires. Ainsi, les géologues ou ingénieurs de production pourront disposer d'outils et de méthodes qui fournissent des données fiables, adaptées aux lieux et aux échelles, rapides et applicables en temps quasi-réel dès la réception des échantillons. L'adaptation des techniques permettra une acquisition continue des données pour conserver la représentativité des mesures et en tirer des interprétations fiables.

1.4.3 Contrats de recherche obtenus

Je liste ci-dessous les contrats de recherche que j'ai obtenus ou auxquels j'ai participé et présente leurs principales caractéristiques.

LUE GReECE (2022-2025)

Objectifs du programme : GReCE (Geology and Research development on Exploration tools for Critical Elements) correspond à une bourse de doctorat attribuée par LUE qui s'insère dans le projet ARTeMIS sur le nord-est de la Grèce. Dans ce district, les gisements traditionnellement exploités pour Cu, Mo, Au et Ag contiennent aussi des métaux qualifiés de critique par la France et par l'UE (Re-Te-In-Se-Bi-Sn-Ge-Ga). L'objectif de la thèse est de détecter ces éléments et les altérations associées sur le terrain dans le but de les cartographier aux différentes échelles, ce qui reste encore une donnée inaccessible et un manque pour la compréhension des phénomènes géologiques à l'origine de la formation de ces objets.

Tâches : co-porteur du projet

Bailleurs : Lorraine Université d'Excellence

Budget : 111k€

Collaborations : Université de Thessalonique (Grèce) et Eldorado Gold (Grèce)

Personnels temporaires : Marjolène Jatteau (PhD 2022-2025)

Contrat doctoral (2021-2024)

Objectifs du programme : L'objectif est d'avancer dans le couplage des données de μ XRF et de tomographie X (XCT) de manière à faire coïncider d'une part une caractéristique du signal obtenu avec la μ XRF et d'autre part le signal obtenu en XCT sur les voxels de la surface de l'échantillon. Cela suppose de trier les informations enregistrées en XRF et de procéder ensuite à une classification de ces pixels donnant des résultats similaires à ceux de la XCT.

Tâches : porteur du projet

Bailleurs : Bourse ministérielle

Budget : 110k€

Collaborations : Co-direction avec le Centre de Recherche en Automatique de Nancy (CRAN-UMR 7039).

Personnels temporaires : Said Sadeg (PhD 2021-2024)

Outils portables LabExR21 et IMERYYS (2021-2024).

Objectifs du programme : Fusionner les développements produits dans les projets LIGHTS, NEXT et ORANO (cf. ci-dessous) pour permettre d'obtenir avec les outils portables une minéralogie quantitative au point d'analyse, y compris pour des éléments très légers (Li et Be) habituellement indétectables hors chimie en voie humide. Le cas d'application sera le granite de Beauvoir avec une récolte de données aux différentes échelles qui ne serait pas financièrement possible par prélèvement d'échantillons et analyse en laboratoire.

Tâches : co-porteur du projet

Bailleurs : LabEx R12 et IMERYYS

Budget : 150k€

Collaborations : CRPG (UL-Nancy) et IMERYYS

Personnels temporaires : Naila Mezoued (PhD 2021-2024)

ERAMIN LIGHTS (2018-2021)

Objectifs du programme : simplifier l'exploration minière à l'échelle de la cible par la mise en œuvre simultanée de drone (VNIR-SWIR), de vérification au sol (VNIR-SWIR et LIBS) et de cartographie en temps réel associée par intelligence artificielle.

Tâches : porteur du projet

Bailleurs : ANR et autres agences nationales dans le cadre du programme ERAMIN

Budget : 1537 k€ coût total dont 277k€ de subvention pour l'UL

Collaborations : GeoForschungsZentrum (Potsdam, Allemagne), Laboratoire de Géologie de Lyon Terre Planètes Environnement, Universidade do Porto, BEAK Consultants (Freiberg, Allemagne)

Personnels temporaires : Rémi Schmitt (2018) et Nour-Eddine Ourti (IE 2019-2020)

ORANO « outils portables » (2018-2021)

Objectifs du programme : Trouver une solution analytique pour quantifier les argiles dans les sables uranifères du Kazakhstan à l'aide de la fluorescence X portable et, si besoin, de techniques portables complémentaires.

Tâches : porteur du projet. Co-encadrement d'une thèse.

Bailleur : ORANO

Budget : 270k€

Collaborations : ORANO

Etudiants : Abdelrahman Eid (PhD 2018-2022)

CTCV « outils portables » (2021)

Objectifs du programme : Trouver une solution analytique rapide pour évaluer les risques d'apparition de taches de rouille lors de l'utilisation de lots de granulats.

Tâches : expertise technique

Bailleur : CTCV

Budget : 5k€

H2020 NEXT (2018-2021)

Objectifs du programme : étudier le mode d'incorporation d'éléments considérés comme stratégiques et présents le plus souvent en traces dans les minéraux majeurs. Pour ces éléments, la répartition à l'échelle des gisements (teneurs depuis le minéral jusqu'au gisement) ou de la province est très mal connue ; les processus de source/transport/dépôt et les mécanismes de fractionnement n'ont pas encore été étudiés de manière satisfaisante.

Tâches : co-encadrement d'une thèse sur la réconciliation des données géochimiques obtenues avec des outils portables. Responsable de la tâche 4.3 (spectroscopic tools) du programme H2020 NEXT.

Bailleur : Union Européenne programme H2020

Budget : 6,8 M€ dont 432k€ pour la tâche 4.3

Collaborations : 16 partenaires en tout. Dans la tâche 4.3 : GTK (Service Géologique de Finlande), Helmholtz Institute Freiberg, DMT (Essen, Allemagne), EFTAS (Ludwigshafen am Rhein, Allemagne), MATSA (Huelva, Espagne), CSIC Madrid (Espagne), Valoriza Minería (Espagne)

Etudiants : YongHwi Kim (PhD 2018-2021) et Victoria Fabert (M1, M2 et IE 2020)

EPC « outils portables » (2018)

Objectifs du programme : Evaluer l'apport des outils spectroscopiques portables dans le cadre de campagnes de forage. Les forages sont destinés à accueillir des explosifs pour abattre le front de taille dans la mine ou la carrière. Avoir des informations géochimiques sur ces forages permet d'optimiser l'usage des explosifs et/ou l'abattage lui-même.

Tâches : porteur du projet

Bailleur : EPC

Budget : 20k€

Personnel temporaire : Amadou Sall (IE 2018)

CARACTER (2018)

Objectifs du programme : financement d'une année d'ingénieur d'étude pour accroître les compétences en analyse des argiles et carbonates du Bassin de Paris par outils spectroscopiques portables.

Tâches : porteur du projet

Bailleur : Carnot ICEEL

Budget : 40k€

Personnels temporaires : Elodie Lacroix, Amadou Sall, YongHwi Kim

PEPS « Mirabelle » (2015)

Objectifs du programme : coupler les données spectroscopiques de terrain aux mesures topographiques de surface et souterraines pour proposer des modèles 3D du sous-sol. Cas d'étude sur les anciennes mines de Pb et de Cu de la Grande Région. Le travail de modélisation profite de l'exploration faite par les archéologues. Ces derniers gagnent en retour un modèle 3D de leurs objets. Ces mines sont d'intérêt à la fois pour évaluer l'importance des ressources dans les dynamiques de peuplement et comme analogues non-déformés de gîtes alpins.

Tâches : porteur du projet

Bailleur : INSU-CNRS

Budget : 15k€

Collaborations : HISCANT-MA (EA1132)

1.4.4 Détail des encadrements et co-encadrements

a. Doctorants

2022-2025

Marjolène Jatteau, « Caractérisation in-situ de la distribution des métaux critiques dans les systèmes porphyres-épithermaux grecs ». La thèse a démarré en septembre 2022 et est faite au laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale SIRENA (Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles). Ces travaux s'inscrivent dans un projet plus global sur les gisements de types porphyres et épithermaux du Nord-Est de la Grèce. Il rassemble les universités de Lorraine (1 autre thèse en cours), Erlangen (2 thèses en cours), Thessalonique (1 thèse en cours) et Athènes (1 thèse en cours). Il bénéficiera par ailleurs des données qui seront collectées par les étudiants

en Master 2 du projet ERASMUS+ ARTeMIS. L'objectif est de pouvoir cartographier aux différentes échelles, avec les outils de terrain, les métaux critiques et donc d'apporter des informations géochimiques qui ne peuvent être rassemblées aujourd'hui à cause des coûts et des délais que l'analyse en laboratoire implique.

La thèse est menée sous la direction d'Alexandre Tarantola (50%) et la codirection de Jean Cauzid (50%)

2021-2024

Naila Mezoued, « Analyse portable, rapide et quantitative des éléments légers (Li, Be, F) dans les roches felsiques à métaux rares : Application au leucogranite de Beauvoir ». La thèse a démarré en octobre 2021 et est faite au laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale SIRENA (Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles). Ces travaux s'inscrivent dans un projet de recherche partenariale entre le LabEx R21 et l'entreprise IMERYS. L'objectif est de faire le lien entre les résultats des projets H2020 NEXT, ERAMIN LIGHTS et ORANO « outils portables » pour les appliquer au cas du granite de Beauvoir. L'intérêt pour l'entreprise est d'évaluer les capacités des outils portables à apporter des informations d'intérêt pendant les campagnes de forage. L'intérêt pour les équipes de recherche impliquées dans le projet est de rassembler des données nombreuses sur ce granite via l'analyse de carottes. Ce granite est un exemple exceptionnel de genèse et de cristallisation d'un magma très différencié ; c'est est un cas d'étude mondialement connu qui ouvre une fenêtre sur les phénomènes de fusion crustale.

La thèse est menée sous la direction de Cécile Fabre (50%) et la codirection de Jean Cauzid (50%)

Said Sadeg, « Couplage micro-XRF Tomographie ». La thèse a démarré en décembre 2021 et est faite en collaboration entre les laboratoires GeoRessources et CRAN de l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale SIRENA (Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles). Le travail se fait au sein du SCMEM et vise à séparer l'ensemble des signaux (XRF sens-strict, XRD, diffusés et ligne de base) enregistrés lors de mesures en μ XRF. Une fois triés, les signaux hors-XRF sens strict pourront être utilisés alors qu'ils sont habituellement ignorés. Ils pourront notamment servir à faire le lien entre les données de tomographie X et les données de XRF. Cela ouvre des perspectives pour combiner la XRF et la tomographie et ainsi obtenir une reconstruction en trois dimensions de la chimie élémentaire d'un échantillon.

La thèse est menée sous la direction de Cécile Fabre (50%) et la codirection de El Hadi Djermoune (50%). Je suis pour l'instant co-encadrant de ce projet de doctorat et j'espère soutenir mon HDR à temps pour devenir directeur de cette thèse.

2018-2021

YongHwi Kim, « Réconciliation en temps presque réel des données géochimiques acquises avec des outils spectroscopiques portatifs. Application aux gisements polymétalliques de la ceinture pyriteuse ibérique ». La thèse a été soutenue le 26 janvier 2022 à l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale SIRENA (Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles). Les travaux ont fait partie du projet européen H2020 NEXT et ont été menés au laboratoire GeoRessources. YongHwi Kim est actuellement en post-doctorat à l'Institut Helmholtz de Freiberg.

La thèse a été menée sous la direction de Cécile Fabre (50%) et la codirection de Jean Cauzid (50%)

Deux articles sont issus à ce jour de cette thèse :

- Kim et al. (2021), Spectrochimica Acta Part A, 261, 119980
- Kim et al. (2022), Spectrochimica Acta Part B, 191, 106397

Abdelrahman Eid, « Handheld analytical tools applied to Uranium roll-front exploration and mining ». La thèse a démarré en novembre 2018 et est faite au laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale SIRENA (Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles) et s'inscrit dans un projet de recherche industriel avec l'entreprise ORANO. Le travail a permis de développer une méthode de semi-quantification des argiles dans les roches porteuses des minéraux uranifères des gisements du Kazakhstan. La thèse a été abandonnée par l'étudiant le 10 février 2022.

La thèse a été menée sous la direction de Cécile Fabre (50%) et la codirection de Jean Cauzid (50%).

2011-2014

Julien Bonnet, « Distribution et contrôle cristallographique des éléments Ge, Ga et Cd dans les sphalérites des gisements de type Mississippi Valley dans les districts de Central et East Tennessee, USA ». La thèse a été soutenue le 11 décembre 2014 à l'Université de Lorraine, dans le cadre de l'Ecole Doctorale RP2E (Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement). Julien Bonnet a été post-doctorant à GeoRessources à la suite de sa thèse et travaille aujourd'hui pour AGIR un laboratoire routier et de contrôle.

La thèse a été menée sous la direction d'Anne-Sylvie André-Mayer (50%) et la codirection de Jean Cauzid (50%)

Deux articles sont issus de cette thèse :

- Bonnet et al. (2017), Minerals, 7, pp. 79-94
- Bonnet et al. (2016), The Canadian Mineralogist, 54, pp. 1261-1284.

b. Chercheurs débutants

Le statut de « chercheur débutant » correspond à l'embauche après obtention du diplôme de Master2 pour un personnel ayant vocation à faire un travail de recherche. Il est accessible pour une durée d'un an. Il permet de stabiliser un ancien étudiant en attente d'une bourse de thèse et, contrairement aux statuts BIATSS, n'est pas soumis à la préférence communautaire.

2020-2021

Nour-Eddine Ourti, « Application de la LIBS portable au dosage du Li dans les pegmatites du nord du Portugal ». Co-direction C. Fabre et J. Cauzid

2018

Amadou Sall, « Les outils spectroscopiques portables dans le dosage in-situ des minerais de cuivre et d'aluminium ». Direction J. Cauzid

c. Ingénieurs d'Etude en CDD

2021

Ahmed Aboutaj. Traduction en code informatique des procédures d'exploitation des spectres et de fusion de données établies dans le projet NEXT puis extension au projet LIGHTS. Direction J. Cauzid

2018

YongHwi Kim. Etude des carbonates par outils portatifs. Direction J. Cauzid

2017-2018

Elodie Lacroix. Etude des latérites par outils portatifs. Direction J. Cauzid

d. Masters 2 et Ingénieurs 3A

2023

Djamilla Lompo (M2 Géosciences Nancy) « Exploration géochimique indirecte par méthodologie XRF des pegmatites à lithium d'âge Eburnéen, prospect d'Issia, Cote d'Ivoire ». Co-direction J. Cauzid, C. Ballourad et C. Bonnetti (Arethuse Geology)

2022

Jouda Abidi (M2 Physico-Chimie moléculaire et applications Université Gustave Eiffel) « Validation des outils spectroscopiques portables pour la discrimination des déchets ». Co-direction C. Fabre et J. Cauzid

Théophane Malo (M2 Maths-Info Nancy) « imagerie quantitative ». Direction J. Cauzid

Yann Goeury (M2 Géosciences Nancy) « détection des métaux critiques par outils portables dans les systèmes porphyres-épithermaux ». Co-direction A. Tarantola et J. Cauzid

Manon Fischer (M2 Géosciences Nancy) « caractérisation des phases minérales des zones d'altération par outils portables dans les systèmes porphyres-épithermaux ». Co-direction A. Tarantola et J. Cauzid

2021

Bastien Zapp (M2 Géosciences Nancy) « Caractérisation par multi-méthodes des chromites de la ceinture orogénique panafricaine des Dahoméyides (Ghana, Togo) ». Co-direction A.-S. André-Mayer, A. Eglinger, J. Cauzid

Naila Mezoued (M2 Géosciences Grenoble) « Exploration des gisements de tungstène filoniens de Galice à l'aide de la LIBS portable ». Collaboration CSIC Madrid. Co-direction C. Fabre et J. Cauzid.

Manon Boutrelle (3A Ecole des Mines de Nancy) « Origine de la dispersion des valeurs lors de la réalisation de cartes élémentaires quantitatives en μ XRF ». Direction J. Cauzid.

2020

Martin Lahalle (M2 Géosciences Nancy) « Etude et caractérisation des minéralisations chromifères et des phases porteuses des éléments lourds dans les chromitites et les serpentinites de la boutonnière de Bou Azzer, Anti-Atlas, Maroc. ». Collaboration Faculté Semlalia de Marrakech. Direction J. Cauzid.

Victoria Fabert (M2 Géosciences Nancy) « Measures of core samples from the Elvira deposit (Spain) with portable spectroscopic tools and XRF quantification as a part of the NEXT project. ». Direction J. Cauzid.

Ousmane Sene (M2 Physique Nancy) « la fluorescence X appliquée aux latérites nickélifères. Interférence Fe/Co ». Direction J. Cauzid.

Joao Campos (M2 Univ Porto) «Acquisition of data in the lab on reference samples and samples from the field ». Collaboration Université de Porto. Co-direction A. Lima, A. Teodoro, J. Cauzid

Hadrien Meyer (3A ENSG) « Mise en place d'une procédure d'acquisition de données croisées XRF/MEB/EPMA »

2019

Julien Valdenaire (M2 Géosciences Nancy) « Analyse de carottes par outils portables ». Direction J. Cauzid

Loris Piolat (M2 Géosciences Nancy) « module de cours de formation continue pXRF ». Direction J. Cauzid

Younes Amar (M2 Géosciences Nancy) « Résolution des interférences spectrales Fe/Co/Mn limitant le dosage du Co dans les minerais de Ni latéritique de Nouvelle Calédonie par XRF portable ». Direction J. Cauzid.

2018

Amadou Sall (M2 Géosciences Nancy) « Caractérisation in-situ des carbonates avec des spectromètres de terrain ». Direction J. Cauzid

2017

Elodie Lacroix (M2 Géosciences Nancy) « Avancées méthodologiques dans l'utilisation des spectromètres portables : dosage du scandium ». Direction J. Cauzid

Un article est issu à ce jour de ce projet de Master :

- Lacroix et al. (2021), Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 21(3).

2016

Jonathan Royer (M2 Géosciences Nancy) « expression de l'Ag dans le gisement de Tigzha ». Direction J. Cauzid

2014

Clément Texier (M2 Géosciences Nancy) « Caractérisation des gisements filoniens de type plomb – zinc de la zone axiale de la Montagne Noire. ». Co-direction A. Tarantola, J. Cauzid

Thomas Schneider (M2 Géosciences Nancy) « Mise en lumière des éléments traces dans les sphalérites par cathodoluminescence ». Direction J. Cauzid

2013

Mawaraba Keita (M2 Géosciences Nancy) « Analyse des inclusions fluides des minéraux opaques de gisements d'or et de fer ». Direction J. Cauzid

- e. Master 1, Ingénieurs 2A, Licence et DUT

2023

Lucie Defoix (M1 Géosciences Nancy) « Quantification des micas totaux du granite de Beauvoir à l'aide d'un spectromètre portable VNIR-SWIR. » - Stage interrompu pour raison médicale.

Hélène Cognot (L3 Informatique Nancy) « Extraction de seuils à partir d'histogrammes d'intensité issus d'images élémentaires. »

Kenza Bouhadoun (L3 Informatique Nancy) « Réalisation d'une interface graphique pour la librairie python MARCIA »

2021

Coulibaly Mohammed (M1 Géosciences Nancy) « Analyse avec les outils spectroscopiques portables de produits de carrière »

Drouillot Valentin (M1 Géosciences Nancy) « Caractérisation d'échantillons d'indices à Étain du Massif de la Erzgebirge (Allemagne) »

2020

Diane Sékou (M1 Géosciences Nancy) « Extraction des compositions élémentaires de phases minérales identifiées à partir de cartes XRF »

Clémentine Mattera (M1 Géosciences Nancy) « Comparaison des résultats obtenus lors de l'utilisation de plusieurs algorithmes de classification minéralogique à partir de cartes XRF ».

Pierre Demangeon, Manon Boutrelle, Ludivine Da Rosa, Thomas Tonnelier (2A ENSG) « Traitement de données μ XRF : ajustement de spectres et classification des pixels ».

2019

Victoria Fabert (M1 Géosciences Nancy) « Les minéralisations du gisement polymétallique d'Elvira ».

Antonin Alonso (DUT Mesures Physiques Metz) « Optimisation de la chaîne d'acquisition et de traitement des données par Raman portable – projet NEXT »

2018

Gnieneman Yeo (M1 Géosciences Nancy) « méthodes de cartographie par fluorescence X sur le terrain ».

Grace Amiezi (M1 Géosciences Nancy) « comparaison des mesures MEB-EDS et μ -XRF ».

2017

Aba-Marie Otron (2A ENSG) « observation de phyllosilicates par STEM-in-SEM ».

2015

Arnaud Montabert (2A ENSG) « application des techniques d'étude des roches aux artefacts archéologiques »

Solène Miéral (2A ENSG) « paragenèse du gîte du Rocher de la Mine, Montagne Noire »

Baptiste Prouin (2A ENSG) « les fluides de l'événement à quartz pyrite du gîte de Gouroloury, Montagne Noire »

Jonathan Royer (M1 Géosciences Nancy) « expression de l'argent dans le gisement de Tighza, Maroc »

Elodie Lacroix (M1 Géosciences Nancy) « la fluorescence X de terrain appliquée à la cartographie in-situ, cas des minerais du Warndt »

Cheick Tangara (M1 Géosciences Nancy) « méthode de préparation de capillaires scellés pour leur analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X »

Geoffrey Fiskeipas (2A ENSG) « Caractérisation avec des outils de terrain (Infrarouge portable) des phases d'altération secondaires »

Dimitri Legaffric (L3 Tours) « les techniques spectroscopiques de terrain appliquées au drainage minier acide ».

2011

Mawaraba Keita (M1 Géosciences Nancy) « Travaux préliminaires en vue de l'acquisition d'une caméra infrarouge pour l'analyse par microthermométrie des inclusions fluides piégées dans les minéraux opaques à la lumière visible ».

Lucille Heckler (L3 Nancy) « Les écoulements souterrains et de surface dans le bassin de l'Aroffe »

1.4.5 Participation à des jurys

J'ai été examinateur dans le jury de thèse d'Aurélien Chopard le 20 décembre 2016. La thèse a été faite à l'Université de Lorraine en cotutelle avec l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), dans le cadre de l'école doctorale RP2E (Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement), en partenariat avec le laboratoire GeoRessources. La thèse a été soutenue à l'UQAT.

Le mémoire était intitulé « Évaluation environnementale et géométallurgique de minerais sulfurés polymétalliques, basée sur une approche minéralogique pluridisciplinaire ».

J'ai également été membre des comités de sélection 35 MCF 0343 (2013, Département Géosciences-GeoRessources) 35 MCF 0411 (2011, ENSG-LEM) et 35 MCF 69 (2010, Département Géosciences-G2R).

1.4.6 Activités de valorisation et de transfert

J'ai porté un projet de développement d'un outil destiné à acquérir des données pour l'enseignement. Ce projet est décrit ci-dessous :

Projet UL-Région Lorraine « formations innovantes »

Objectifs du programme : Réaliser un banc automatisé permettant de rassembler des données nombreuses avec les outils spectroscopiques portables sur des carottes de forage. Ainsi, les cours à destination des étudiants peuvent s'orienter vers la gestion et l'exploitation des données et ne pas se limiter à leur acquisition.

Tâches : porteur du projet.

Bailleur : Université de Lorraine et Région Lorraine

Budget : 17k€

Ce développement a été poursuivi dans le cadre des projets EUROCORE et NEXT et a abouti à une demande de dépôt de brevet portée par le CNRS.

1.4.7 Rayonnement scientifique

a. Expertise

En 2011 et 2012, j'ai été membre du Review Committee « Environmental and Cultural Heritage Matters » de l'ESRF. Le rôle des membres du comité est d'évaluer les demandes de temps de faisceau faites par les équipes de recherche souhaitant accéder à l'ESRF. Il s'agit donc de lire des propositions d'expériences et de les classer de manière argumentée selon leur importance scientifique, leur degré de préparation et leurs retombées potentielles dans leur champs scientifique et au-delà. Ce classement ne prend en compte ni la faisabilité technique ni la pondération selon la contribution des pays d'origine des équipes demandeuses au fonctionnement de l'ESRF.

En 2022, j'ai été appelé pour expertiser deux projets de l'AAP SESAME de la Région Ile de France.

b. Ateliers et conférence

J'ai participé à l'organisation de 4 ateliers ou conférences :

- En mai 2019, un atelier d'une journée de présentations au grand public des activités de développement de l'exploitation du lithium au Portugal. Ce workshop a été organisé à Porto dans le cadre du projet ERAMIN LIGHTS dont j'étais le porteur.
L'objectif de ce travail était de mieux informer le grand public des démarches d'exploration minière dans le district de Fregeneda-Almendra et de participer ainsi à la transparence d'une activité qui en manque encore.
- J'ai été membre du comité d'organisation de la conférence « Rayons X et Matière » (Nancy 2019), colloque francophone bisannuel (<https://www.rayonsxetmatiere.org/>).
- J'ai été membre du comité local d'organisation de la conférence SGA (Society for geology applied to mineral deposits - <https://e-sga.org/home/>) qui a eu lieu à Nancy en septembre 2015. Outre l'organisation du congrès lui-même, j'ai été porteur de deux activités l'une la

semaine avant le congrès, intitulée « Spectroscopies for field work » et qui visait à former les participants à la diversité des outils disponibles pour acquérir des données géochimiques pendant les missions de terrain. L'autre activité a eu lieu la semaine suivant le congrès et consistait en un circuit géologique au Maroc intitulé « Precious and base metals in anti-Atlas and Hercynian belts, Morocco ». Ce circuit géologique a permis aux participants de visiter des mines en activité au Maroc et de voir des affleurements particulièrement pédagogiques entre les visites de mines.

- J'ai été membre du comité local d'organisation de la conférence ICXOM XVII (International Congress on X-ray Optics and Microanalysis - Chamonix 2003).

c. Exposition

En tant que Responsable Scientifique, j'ai soutenu et suivi la participation du SCMEM à la création de l'exposition « Face à face, minéraux microscopiques de Sainte-Marie aux Mines » en collaboration avec l'association Tellure. L'exposition consiste en une quarantaine de clichés MEB de minéraux caractéristiques du contexte géologique de Sainte-Marie-aux-Mines. Les minéraux sont colorisés dans une teinte la plus proche possible de celle qui serait la leur en lumière naturelle, le reste de l'image est en noir et blanc. Les images sont imprimées en grand format et accompagnées d'un cartel. L'exposition est visible à Sainte-Marie-aux-Mines et sera appelée à circuler (Figure 1). L'édition d'un livre reprenant cette exposition est à l'étude.



Figure 1 : flyer de l'exposition "Face à face".

1.4.8 Liste classée des publications. Souligné : étudiant ou personnel technique encadré

a. Articles dans revues internationales à comité de lecture

Fabre, C., Ourti, N. E., Ballouard, C., Mercadier, J., **Cauzid, J.** (2022). Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be, Rb and Cs). Journal of Geochemical Exploration, 236, 106979.

Trebus, K., Tarantola, A., Fabre, C., Caumon, M. C., **Cauzid, J.**, Motto-Ros, V., Lecomte, A., Peiffert, C., Voudouris, P., Mavrogonatos, C. (2022). Trace Element Distribution in Zoned Kyanite of Thassos Island (Greece) Using Combined Spectroscopic Analyses. *Applied Spectroscopy*, 76(9), 1051-1067.

Fabre, C., Trebus, K., Tarantola, A., **Cauzid, J.**, Motto-Ros, V., Voudouris, P. (2022). Advances on microLIBS and microXRF mineralogical and elemental quantitative imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 194, 106470.

Kim Y., Fabre C., **Cauzid J.** (2022). Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106397.

Carr, P. A., Mercadier, J., Harlaux, M., Romer, R. L., Moreira, E., Legros, H., Cuney, M., Marignac, C., **Cauzid, J.**, Salsi, L., Lecomte A., Rouer, O., Peiffert, C. (2021). U/Pb geochronology of wolframite by LA-ICP-MS; mineralogical constraints, analytical procedures, data interpretation, and comparison with ID-TIMS. *Chemical Geology*, 584, 120511.

Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Perrotta, M. M., Lima, A., Teodoro, A. C., Ribeiro, M. A., Dias, F., Barrès, O., **Cauzid, J.**, Roda-Robles, E. (2021). Interpretation of the Reflectance Spectra of Lithium (Li) Minerals and Pegmatites: A Case Study for Mineralogical and Lithological Identification in the Fregeneda-Almendra Area. *Remote Sensing*, 13(18), 3688.

Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Dias, F., Lima, A., Teodoro, A. C., Barrès, O., **Cauzid, J.**, Perrota, M., Roda-Robles, E., Ribeiro, M. A. (2021). Tools for Remote Exploration: A Lithium (Li) Dedicated Spectral Library of the Fregeneda–Almendra Aplite–Pegmatite Field. *Data*, 6(3), 33.

Lacroix E., **Cauzid J.**, Teitler Y., Cathelineau M. (2021). Near real-time management of spectral interferences with portable XRF spectrometers: Application to Sc quantification in nickeliferous laterite ores. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 21(3).

Kim Y., Caumon M.-C., Barres O., Sall A., **Cauzid J.** (2021). Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 261, 119980

Fabre C., Ourti N.E., Mercadier J., Cardoso-Fernandes J., Dias F., Perrotta M., Koerting F., Lima A., Kaestner F., Koellner N., Linnen R., Benn D., Martins T. **Cauzid J.** (2021). Analyses of Li-Rich Minerals Using Handheld LIBS Tool, *Data*, 6, 68

Nardecchia A., Fabre C., **Cauzid J.**, Pelascini F., Motto–Ros V., Duponchel L. (2020). Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data analysis strategy in LIBS imaging. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Masson, 1114, pp.66–73.

Balcone–Boissard H., Baker D., Villemant B., **Cauzid J.**, Boudon G., Deloule E. (2020). Br diffusion in phonolitic melts: Comparison with fluorine and chlorine diffusion. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, 105, pp.1639–1646.

Fabre C., Devismes D., Moncayo S., Pelascini F., Trichard F., Lecomte A., Bousquet B., **Cauzid J.**, Motto-Ros V. (2018) Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33, pp. 1345-1353.

Bonnet, J., **Cauzid, J.**, Testemale, D., Kieffer, I., Proux, O., Lecomte, A., Bailly, L. (2017). Characterization of germanium speciation in sphalerite (ZnS) from Central and Eastern Tennessee, USA, by X-ray absorption spectroscopy. *Minerals*, 7, pp. 79-94.

Bonnet J., Mosser-Ruck R., Caumon M.C., Rouer O., André-Mayer A.S., **Cauzid J.**, Peiffert C. (2016). Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd and Fe) in sphalerite from the Tennessee MVT deposits,

USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54, pp. 1261-1284.

Richard, A., **Cauzid, J.**, Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Mercadier, J., Cuney, M. (2013). Synchrotron XRF and XANES investigation of uranium speciation and element distribution in fluid inclusions from unconformity-related uranium deposits. *Geofluids*, 13, pp. 101-111.

Martinez-Criado, G., Tucoulou, R., Cloetens, P., Bleuet, P., Bohic, S., **Cauzid, J.**, Kieffer, I., Kosior, E., Labouré, S., Petitgirard, S., Rack, A., Sans, J. A., Segura-Ruiz, J., Suhonen, H., Susini, J., Villanova, J. (2012). Status of the hard X-ray microprobe beamline ID22 of the European Synchrotron Radiation Facility. *Synchrotron Radiation*, 19, pp. 10-18.

Carbone, C., Marescotti, P., Lucchetti, G., Martinelli, A., Basso, R., **Cauzid, J.** (2012). Migration of selected elements of environmental concern from unaltered pyrite-rich mineralizations to Fe-rich alteration crusts. *Journal of Geochemical Exploration* 114, pp. 109–117

Carbone, C., Marescotti, P., Lucchetti, G., **Cauzid, J.**, Chalmin, E., (2011). Application of synchrotron radiation-based techniques (-XRD, -XRF, and -XANES) to study Fe-rich hardpans within waste-rock dump. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 188 (1), pp. 21-30

Borchert, M., Wilke, M., Schmidt, C., **Cauzid, J.**, Tucoulou, R. (2010). Partitioning of Ba, La, Yb and Y between haplogranitic melts and aqueous solutions: An experimental study. *Chemical Geology* 276 (3-4), pp. 225-240

James-Smith, J., **Cauzid, J.**, Testemale, D., Liu, W., Hazemann, J.-L., Proux, O., Etschmann, B., Philippot, P., Banks, D., Williams, P., Brugger, J. (2010). Arsenic speciation in fluid inclusions using micro-beam X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 95 (7), pp. 921-932

Fairchild, I. J., Spotl, C., Frisia, S., Borsato, A., Susini, J., Wynn, P. M., **Cauzid, J.** (2010). Petrology and geochemistry of annually laminated stalagmites from an Alpine cave (Obir, Austria) : seasonal cave physiology. *Geological Society Special Publication*. 336, pp. 295-321

Hezel, D.C., Dubrovinsky, L., Nasdala, L., **Cauzid, J.**, Simionovici, A., Gellissen; M., Schönbeck, T., (2008). In-situ Micro-Raman and X-ray diffraction study of diamonds and petrology of the new ureilite UAE 001 from United Arab Emirates. *Meteoritics & Planetary Science*, 43: 1127–1136.

Manning, C.E. Wilke, M., Schmidt, C., **Cauzid, J.**, (2008). Rutile solubility in albite-H₂O and Na₂Si₃O₇-H₂O at high temperatures and pressures by in-situ synchrotron radiation micro-XRF. *Earth and Planetary Science Letters*, 272: 730–737.

Cauzid, J., Philippot, P., Martinez-Criado, G., Ménez, B., Labouré, S., (2007). Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode deposit, Mole Granite, Australia. *Chemical Geology*, 246: 39-54.

Cauzid, J., Philippot, P., Bleuet, P., Simionovici, A., Golosio, B., Somogyi, A., (2007). 3D imaging of vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode deposit, Mole Granite, Australia using helical fluorescence tomography. *Spectrochimica Acta part B*, 62: 799-806.

Thébaud, N., Philippot, P., Rey, P. et **Cauzid, J.**, (2006). Composition and origin of fluids associated with lode gold deposits in a Mesoarchean greenstone belt (Warrawoona Syncline, Pilbara Craton, Western Australia) using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152: 485-503.

Cauzid, J., Philippot, P., Somogyi, A., Ménez, B., Simionovici, A. et Bleuet, P., (2006). Standardless quantification of single fluid inclusions using synchrotron radiation induced X-ray fluorescence. *Chemical Geology*, 227: 165-183.

Somogyi, A., Tucoulou, R., Martinez-Criado, G., Homs, A., **Cauzid, J.**, Bleuet, P., Bohic, S. et Simionovici, A., (2005). ID22: a multitechnique hard X-ray microprobe beamline at the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12: 208-215.

Cauzid, J., Philippot, P., Somogyi, A., Simionovici, A. et Bleuet, P., (2004). Quantification of single fluid inclusions by combining Synchrotron Radiation-Induced μ -X-ray Fluorescence and Transmission. *Analytical Chemistry*, 76: 3988-3994.

b. Chapitres d'ouvrages

Cauzid J., Munoz M., Bonnet J., (2017). Imagerie et quantification en fluorescence X: exemples d'applications en géosciences. *Rayons X et matière :In : Guinebretière R., Goudeau P. editors., Rayons X et Matière, RX 2013, ISTE Editions. pp 217-250*

B. Ménez, H. Bureau, **J. Cauzid**, Valérie Malavergne, A. Somogyi B., A. Simionovici, M. Munoz, L. Avoscan, C. Rommevaux-Jestin, B. Gouget. (2007). In: *Situ X-Ray Microscopy at High Temperature and Pressure*. In: A. Méndez-Vilas, J. Díaz. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Formatex, pp. 976-988

c. Brevets, licences, logiciels

Robert P. et Cauzid J. (2022). Demande de brevet FR3 128 787 - A1 « Procédé et dispositif d'analyse d'un ensemble d'échantillons ou bien d'une surface ».

Meyer H. et **Cauzid J.** (2020). MARCIA. Librairie python pour la combinaison d'images permettant à l'utilisateur de i) faire ressortir des caractéristiques particulières de son échantillon : minéralogie, zones de croissance,..., ii) d'extraire le signal des zones identifiées, iii) de supprimer le signal des zones identifiées, iv) de représenter des graphiques des données extraites des images pour faire ressortir les relations entre les données. Licence GPL. DOI : <https://doi.org/10.5281/zenodo.3929744>

Aboutaj A. et **Cauzid J.** (2021). LIBS ANN. Ce programme utilise un réseau de neurones artificiels pour classer des données de LIBS portable après entraînement à partir d'une base de données de mesures de références. L'analyse élémentaire LIBS est ainsi convertie en analyse minéralogique. <https://github.com/jcauzid/LIBS-ANN>

Aboutaj A. et **Cauzid J.** (2021). LIBS KNN. Ce programme utilise un algorithme basé sur les K plus proches voisins pour classer des données de LIBS portable après entraînement à partir d'une base de données de mesures de références. L'analyse élémentaire LIBS est ainsi convertie en analyse minéralogique. <https://github.com/jcauzid/LIBS-KNN>

Aboutaj A. et **Cauzid J.** (2021). Pyrecon. C'est un programme qui permet de lire les données des outils portables XRF, Raman et VNIR-SWIR, d'en tirer la liste des informations élémentaires et minéralogiques qui seront combinées à des données d'une base de compositions élémentaires des minéraux d'un contexte géologique donné pour recalculer une composition minéralogique au point d'analyse. Le calcul est fait par une approche Monte-Carlo. <https://github.com/jcauzid/PyRecon>

d. Actes publiés de conférences internationales, congrès et colloques...

Gutman, L., Kennedy, J. R., Roch, F., Clément, A. M. D., Salsi, L., **Cauzid, J.**, Rouat, B., Combeau, H., Založnik, M., Zollinger J. (2022). Characterisation of mesosegregations in large steel ingots. In 6th International Conference on Advances in Solidification Processes (ICASP-6).

Cardoso-Fernandes J., Silva J., Lima A., Claudia Teodoro A., Perrotta M., **Cauzid J.**, Roda-Robles E. (2020). Characterization of lithium (Li) minerals from the Fregeneda-Almendra region through laboratory spectral measurements: a comparative study. *SPIE Remote Sensing*, Sep 2020, Online Only.

Cardoso-Fernandes J., Silva J., Lima A., Claudia Teodoro A., Perrotta M., **Cauzid J.**, Roda-Robles E., Ribeiro M. A. (2020). Reflectance spectroscopy to validate remote sensing data/algorithms for satellite-based lithium (Li) exploration (Central East Portugal). SPIE Remote Sensing, Sep 2020, Online Only.

Cardoso-Fernandes, J., Teodoro, A. C., Lima, A., Mielke, C., Körting, F., Roda-Robles, E., & Cauzid, J. (2020). Multi-Scale Approach using Remote Sensing Techniques for Lithium Pegmatite Exploration: First Results. In IGARSS 2020-2020 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (pp. 5226-5229). IEEE

Bonnet, J., Mosser-Rück, R., André-Mayer, A.-S., **Cauzid, J.**, Bailly, L. (2014). Germanium Distribution in Sphalerite from North-East America MVT Deposits: A Multiscale Study. Acta Geologica Sinica, Volume 88, Issue s2, Pages 437–439.

Richard, A., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Cuney, M., Mercadier, J., Rozsypal, C., **Cauzid, J.**, Banks, D., Boulvais, P., Kendrick, M., Pettke, T. (2013). Unconformity-related U deposits: recent advances from fluid inclusions and their host minerals. In 12th Biennial SGA Meeting, Pages 1575-1578

Salomé, M., Bleuet, P., Bohic, S., **Cauzid, J.**, Chalmin, E., Cloetens, P., Cotte, M., De Andrade, V., Martinez-Criado, G., Petitgirard, S., Rak, M., Sans Tresserras, J.A., Szlachetko, J., Tucoulou, R., Susini, J. (2009). Fluorescence X-ray micro-spectroscopy activities at ESRF. Journal of Physics: Conference Series, Volume 186, Article number 012014.

Cauzid, J., André-Mayer, A.-S. (2009). Quantification of fluids hosted in opaque minerals using synchrotron radiation X-ray fluorescence. Geofluids Conference 2009, Journal of Geochemical Exploration, Volume 101, Issue 1, April 2009, Page 23

James-Smith, J., Brugger, J., **Cauzid, J.**, Testemale, D., Hazemann, J.-L., Liu, W., and Proux, O. (2009). Metal speciation in fluid inclusions using microbeam X-ray absorption spectroscopy. Geofluids Conference, Journal of Geochemical Exploration, Volume 101, Issue 1, April 2009, Page 51

Louvel, M., Sanchez-Valle, C., Petitgirard, S., Cardon, H., Daniel, I. and **Cauzid, J.** (2009). Zr speciation and partitioning in SiO₂-rich aqueous fluids and silicate melts. Goldschmidt Conference 2009, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 73: A793

Pujol, M., Marty, B., **Cauzid, J.**, Philippot, P. (2008), In search of the Archaean atmosphere in fluid inclusions trapped in 3.52 Ga quartz (Pilbara Drilling Project). Goldschmidt Conference 2008, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 72: A766

Pujol, M., Marty, B., **Cauzid, J.**, Philippot, P. (2007), Noble gases composition of palaeo Archaean atmosphere and mantle. Goldschmidt Conference 2007, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 71: A813

Cauzid, J., Brugger, J., Hazemann, J.-L., James-Smith, J., Liu, W., Philippot, P., Proux, O., and Testemale, D. (2009). In situ determination of arsenic speciation in natural fluid inclusion from Au-rich quartz veins. Goldschmidt Conference 2007, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 71: A152

Rickers, K., **Cauzid, J.**, Hazemann, J.-L., Proux, O., Lüders, V. (2007). Speciation of Cu and Zn in natural hydrothermal boiling systems: evidence from fluid inclusion studies by X-ray absorption techniques. Goldschmidt Conference 2007, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 71: A840.

Philippot, P., **Cauzid, J.** (2006). Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode deposit, Mole Granite. Goldschmidt Conference 2006, Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement 1, 70: A489

Cauzid, J., Philippot, P., Foriel, J., Thébaud, N. (2006). Quantitative fluid inclusion analysis using synchrotron X-ray microfluorescence. Goldschmidt Conference 2006, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Supplement 1, 70: A490

Wilke, M., Schmidt, C., Reichmann, H.-J., Manning, C. E., Antignano, A., **Cauzid, J.** (2006). In-situ determination of rutile solubility in albite and Na-silicate-bearing H₂O at high P and T. 11th International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. <http://www.empg2006.org/abstracts.pdf>, 78.

Cauzid, J., Philippot, P., Somogyi, A., Simionovici, A., Bleuet, P. (2005). Elemental Partitioning in Boiling Processes: Imaging Single Fluid Inclusions with Synchrotron Radiation μ -X-Ray Fluorescence. European Geosciences Union 2005, *Geophysical Research Abstracts*, 7: 08970.

Susini, J., Salomé, M., Tucoulou, R., Martinez-Criado, G., Bohic, S., Eichert, D., Bleuet, P., Letard, I., Cotte, M., **Cauzid, J.**, Fayard, B., Baker R., Labouré S. (2005). X-Ray Micro-Analysis Activities at the ESRF. 8th International Conference on X-ray Microscopy, IPAP Conf. Series 7 pp.18-21

Foriel, J., Philippot, P., **Cauzid, J.**, Susini, J., Dumas, P., Somogyi A., Salomé, M., Ménéz, B., Fouquet, Y., López-García, P. (2004). High resolution imaging of sulfur oxidation states, trace elements and organic molecules distribution in individual microfossils and contemporary microbial filaments. European Geosciences Union 2004, *Geophysical Research Abstracts*, 6: 06165.

Foriel, J., Philippot, P., Banks, D.A., Rey, P., **Cauzid, J.**, Somogyi, A. (2003). Composition of a 3.5 Gyr shallow water from the North Pole Dome, Western Australia. Goldschmidt Conference 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Supplement 1, 67: A100.

Molinari, D., Philippot, P., Cauzid, J., Foriel, J., Menez, B., Somogyi, A., Nohammer, B. (2003). Cl, Br and I content of HP saline aqueous brines from Dabie Shan and the Alps. Goldschmidt Conference 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Supplement 1, 67: A301.

Philippot, P., Foriel, J., **Cauzid, J.**, Susini, J., Dumas, P., Somogyi, A., Khodja, H., Menez, B., Fouquet, Y., Moreira, D., Lopez-Garcia, P. (2003). High resolution synchrotron-based imaging of sulphur oxidation states in individual microfossils and contemporary microbial filaments. Goldschmidt Conference 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Supplement 1, 67: A379.

Foriel, J., Philippot, P., Banks, D.A., Rey, P., **Cauzid, J.**, Somogyi, A. (2003). Combined crush-leach and synchrotron X-ray fluorescence determination of 3.5 Gyr seawater Br/Cl. ECROFI XVII, *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series, 2: 4-5.

e. Conférences internationales, congrès et colloques...

Said, S., **Cauzid, J.**, Fabre, C., & Djermoune, E. H. (2022, August). Sorting signals recorded during EDX experiments. In 21st Annual Conference of the International Association for Mathematical Geosciences, IAMG, Septembre 2022, Nancy.

Kim Y., Fabre C., **Cauzid J.** (2020). Application of handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to quantitative analysis of carbonate minerals. 1st International Online Meeting on LIBS (IOMLIBS), July 2020

Cauzid, J., EUROCORE Team, (2018). EUROCORE: core logging modules for master students in exploration geology. Resources for Future Generations 2018, Juin 2018, Vancouver, Canada.

Lacroix E., **Cauzid J.**, and Teitler Y. (2017). In situ analyses of Sc and other accompanying elements (Ti, V,..) in lateritic Ni ores using portable XRF. International workshop Geochemical cycle of Ni, Co and Sc: from mining exploration to ecotoxicity. October 2017 Nancy, France.

Lacroix E., **Cauzid J.** and Teitler Y. (2017), Dosage du scandium par XRF portable. Restitution finale du projet scandium & terres rares. CNRT Nickel et son environnement. Nouméa, Mai 2017. Diapositives 131-146. <http://www.cnrt.nc/wp-content/uploads/2017/06/CNRT-vf-PWP-restitution-finale-SCANDIUM-mai2017.compressed.pdf> [consulté le 12 juin 2017]

Delnet, W., Kieffer, I., Lahera, E., Proux, O., Testemale, D., Joly, Y., Tella, M., Auffan, M., Rose, J., Borgae, A., Bonnet, J., **Cauzid, J.**, Hazemann, J.-L. (2015), High Energy Resolution Fluorescence Detection X-ray Absorption Spectroscopy in Environmental and Earth Sciences on CRG-FAME beamline at ESRF. 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Août 2015, Karlsruhe, Allemagne

Bonnet J., Ruck-Mosser R., **Cauzid J.**, Bailly L., André-Mayer A.S. (2014). Crystallographic control of trace elements (Cu-Ga-Ge-Fe-Cd) distribution in MVT sphalerites, Tennessee, USA. IMA, Gauteng, South Africa. Septembre 2014.

Richard A., Cathelineau M., Boiron M.-C., Cuney M., Mercadier J., Rozsypal C., **Cauzid J.**, Banks, D.A., Boulvais P., Kendrick M.A., Pettke T. (2013) Unconformity-related U deposits: recent advances from fluid inclusions and their host minerals. In 12th Biennial SGA Meeting (pp. 1575-1578). Society for Geology Applied to Mineral Deposits.

Cauzid, J. (2013). Micro beam absorption spectroscopy for the investigation of fluid inclusions. ICXOM 22, Septembre 2013, Hambourg

Rickers, K., Bleuet P., **Cauzid, J.**, Lüders, V. (2007). Elemental partitioning during sub-critical phase separation: evidence from SR XRF, fluorotomography and X-ray absorption techniques of liquid-vapour fluid inclusion assemblages from the granitic Torres del Paine Complex, Patagonia. 19th Biennial Conference European Current Research On Fluid Inclusions, Bern, Switzerland, July 2007.

Rickers, K. , Lüders, V., **Cauzid, J.** (2007). Elemental transport processes in the upper crust: results from combined spatially resolved XRF, in-situ XANES and Raman spectroscopy on natural fluid inclusion assemblages in miarolitic quartz from the Torres del Paine granite complex. 14th International Conference On X-ray Absorption Fine Structure Camerino, Italy, July 2007.

Letard, I., Tucoulou, R., Bleuet, P., Martinez-Criado, G., Bohic, S., **Cauzid, J.**, Cloetens, P., Ludwig, W., Homs, A., Labouré, S., Soudant, P., Susini J. (2006). Upgrades of ID22, the ESRF Hard X-ray Microprobe Beamline. 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Daegu, Korea, May-June 2006.

Cauzid, J., Philippot, P., Somogyi, A., Simionovici, A., Golosio, B. (2004). Analysis of single fluid inclusions using SR-XRF: from microfluorescence spectroscopy to micro fluorescence tomography. EXRS 2004, Alghero, Italie, Juin 2004.

Cauzid, J., Philippot, P., Simionovici, A., Somogyi, A., Foriel J. (2003). SR-XRF Quantitative Analysis: Applications to Fluid Inclusions. ICXOM VII, Chamonix, Septembre 2003.

f. Conférences nationales

Sadeg, S., **Cauzid, J.**, Djermoune, E. H., Fabre, C., Song, Y., Brie, D. (2023) Estimation de la ligne de base d'images hyperspectrales. Rencontres du GDR NuTS, Juin 2023, Lyon.

Mezoued, N., Fabre, C., **Cauzid, J.**, Aboutaj, A., Losantos, E. (2022) Reconnaissance automatique de minéraux: apport de l'outil portable LIBS. Journées LIBS France, Juin 2022, Marseille.

Kim Y., **Cauzid J.**, Caumon M.-C., Barres O., Sall A. (2019). Qualitative and quantitative analyses of Raman and MIR spectroscopy applied to carbonate minerals. 25èmes journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle (GFSV), Mai 2019, Lyon.

Lacroix, E., Cauzid, J., Atton, M., Delpech M., Delpech, S., Morin, D., Pastor, R., Wilmouth, A. (2016). Les minéralisations à Cu et à Pb de la Grande Saule, Falck, Moselle. Réunion des Sciences de la Terre, Oct 2016, Caen.

Bonnet J., Mosser-Ruck R. Cauzid J., André-Mayer A.S. and Bailly L. (2014). Métallogénie du germanium dans les gisements plomb zinc: l'exemple des MVT d'Amérique du Nord, RST. Octobre 2014. Pau.

Cauzid, J., Munoz, M., Roy, R. (2013). Imagerie et quantification en fluorescence X - Exemples d'applications en géosciences. Xème colloque rayons X et matière, Novembre 2013, Nantes

Cauzid, J., André-Mayer A.-S., Cloetens, P. (2008). Analyse d'inclusions fluides individuelles par fluorescence X avec un faisceau nanométrique. Réunion des Sciences de la Terre. Avril 2008. Nancy

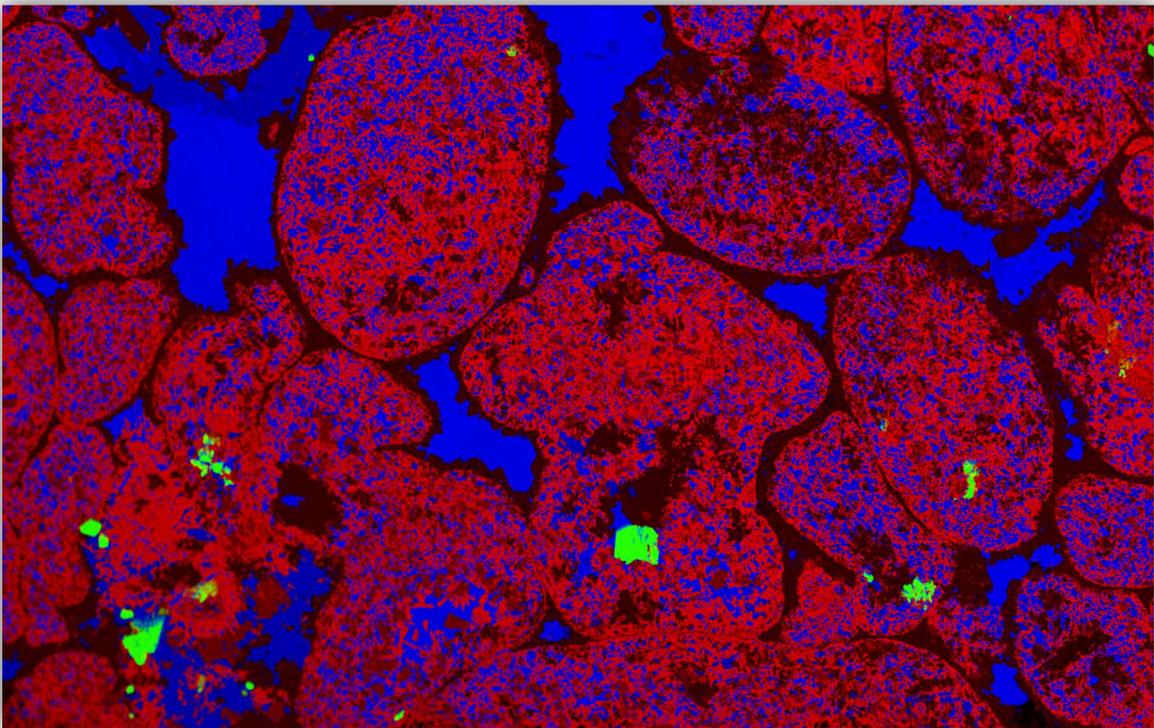
Testemale D., Lahera E., Del Net W., Prat A., Alliot I., Nassif V., Palancher H., Proux O., **Cauzid J.** et Hazemann J.-L. (2008). Le nouvel instrument de microspectroscopie X sur la ligne FAME. Réunion des Sciences de la Terre. Avril 2008. Nancy

Ménez B., **Cauzid J.,** Foriel J., Gérard E., Philippot P., Rommevaux-Jestin C., Wang Y., Salome M., Simionovici A., Somogyi A., Lopez-Garcia P., Moreira M., Muñoz M., Bureau H., Avoscan L., Gouget B., Hazemann L., Proux O. (2004). Potentialités du rayonnement synchrotron pour l'étude des interactions géomicrobiologiques. Journées Soleil Région Centre 4, Décembre 2004, Orléans.

Cauzid, J., Philippot, P., Simionovici, A., Somogyi, A. (2004). Analyse d'inclusions fluides individuelles du dépôt aurifère de Creede par fluorescence X. Réunion des Sciences de la Terre, Septembre 2004, Strasbourg.

Cauzid, J., Philippot, P., Simionovici, A., Somogyi, A. Ménez, B., Foriel, J., Golosio, B. (2003). Procédures de quantification des fluides inclus dans les minéraux. Colloque imagerie et synchrotron Soleil, Novembre 2003, Orsay.

PARTIE II : SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE



Les Figures bonus : Analyse au μ XRF. Carte chimique avec Si en rouge, Ca en bleu, Zr en vert. Immiscibilité magma silicaté-magma carbonatitique. Les globules de liquide silicaté contiennent de nombreuses inclusions de magma carbonatitique alors que l'inverse n'est pas vrai. Image montrant de manière très parlante les différences de propriétés physiques entre les deux magmas. Echantillon Anne-Sylvie André-Mayer. Données non publiées.

2.1 Introduction

Mon travail de recherche porte sur l'analyse des échantillons géologiques. Quelles solutions logicielles, mathématiques, méthodologiques est-il possible de mettre en œuvre pour extraire des informations qui n'étaient pas accessibles jusque-là ? Mon travail de thèse portait principalement sur des échantillons liquides, les inclusions fluides, et avec la fluorescence X mais je diversifie les techniques et me concentre de plus en plus sur les fractions solides (§1.4.1). Le travail d'analyse consiste à extraire d'un échantillon des informations physicochimiques sur un échantillon. C'est en soi un pan de l'activité scientifique. Les analyses peuvent porter sur la caractérisation chimique de l'échantillon pour en obtenir des données de composition élémentaire, moléculaire, minéralogique ou isotopique mais on peut également chercher des informations de type Eh, pH et de nombreux autres paramètres spécifiques aux -ou plus fréquemment recherchés dans les- liquides. Cette partie de l'analyse de l'échantillon se rapproche de la chimie analytique (Harvey, 2000). Ces informations ne sont qu'une partie de celles potentiellement d'intérêt en sciences de la Terre ; les paramètres physiques (densité, volume, dureté, porosité, perméabilité,...) représentent également et depuis longtemps une part importante de ce qui permet de comprendre un échantillon et donc de l'insérer intelligemment dans son contexte en pétrophysique (Archie, 1950; Zinszner and Pellerin, 2007). Je ne peux pas prétendre travailler sur l'ensemble de ces paramètres. Aujourd'hui, j'aborde la caractérisation par l'intermédiaire des interactions rayonnement-matière et via deux types de rayonnements : les faisceaux photoniques principalement et électroniques accessoirement. Parmi les techniques spectroscopiques, j'utilise celles qui permettent de faire des analyses ponctuelles sur les échantillons.

Mon travail n'inclut pas de développement de nouveaux outils. C'est un choix partagé avec les personnes avec qui je travaille et qui est à l'opposé de ce que font d'autres équipes (ex : Maestracci et al., 2023). Développer un nouvel outil demande des compétences très variées en composants destinés à stimuler le signal de l'échantillon (lampes, lasers, sources radioactives), en détection des signaux (SDD, diodes, réseaux et CCD), en électronique et en informatique (Crocombe et al., 2021). Ces compétences, nous ne les avons pas toutes au sein du laboratoire. Par ailleurs, il n'est pas possible de développer de nombreux types d'outils en parallèle. Accéder à de nombreux outils est une garantie de pouvoir mesurer de nombreux paramètres. Développer un outil, même multitechnique, représente donc un risque de devoir se concentrer sur une portion du tableau périodique ou de la chimie moléculaire ou encore de la minéralogie. Cela peut limiter les domaines d'application. Nous avons donc choisi de ne travailler que sur des appareils existants et disponibles commercialement mais d'en avoir de nombreux couvrant le plus de techniques spectroscopiques possibles. Notre but est d'accroître l'applicabilité de chaque technique séparément en développant les méthodologies de mise en œuvre, le traitement innovant des données collectées et de permettre la combinaison des mesures issues de plusieurs techniques. Les objectifs sont doubles : d'une part permettre aux équipes de recherche d'emporter ces outils sur leurs terrains pour obtenir des données in-situ, orienter le travail et aider à l'échantillonnage et d'autre part nous positionner sur les domaines de la formation auprès de nos partenaires. Recherche et formation, notre positionnement correspond au cœur de nos compétences.

La présentation des activités de recherche correspondra donc à ce positionnement stratégique et commencera par une présentation succincte des outils disponibles (§2.2), séparée entre outils de laboratoire et outils portables. La séparation entre outils de terrain et outils de laboratoire n'est pas nécessairement l'unique clé pertinente pour présenter les résultats. Le choix de cette présentation correspond à un nombre important de projets financés ces dernières années dans mon activité de recherche et orientés vers une caractérisation sur le terrain. Elle reflète donc un intérêt des bailleurs et des partenaires de ces projets et est à ce titre informative mais ce qui a été développé pour les outils de terrain est disponible pour les outils de laboratoire. Cette première partie sera suivie de cinq sections

présentant des développements faits sur outils portables. La première de ces parties (§2.3) porte sur le dosage des éléments du tableau périodique. La XRF portable permet de doser les éléments allant du Mg à l'U (Laperche and Lemièrre, 2020). Ils ne sont toutefois pas tous dosés par l'appareil même s'ils sont visibles dans le spectre et posent des soucis de quantification lorsqu'ils font des interférences avec des éléments qui, eux, sont dosés (Gallhofer and Lottermoser, 2018). Les éléments trop légers pour être dosés par XRF portable peuvent l'être par LIBS (Harmon et al., 2013). La section suivante (§2.4) portera sur la caractérisation des solutions solides minérales. Nombre de minéraux cachent sous un nom unique de fortes variations de leur composition élémentaire, y compris en éléments majeurs. C'est le cas par exemple des feldspaths ou des grenats, représentés sur la Figure 2. Ces variations chimiques peuvent être détectées à travers leur composition élémentaire et certaines techniques spectroscopiques (Gaffey, 1985) que nous avons appliquées dans leurs versions portables.

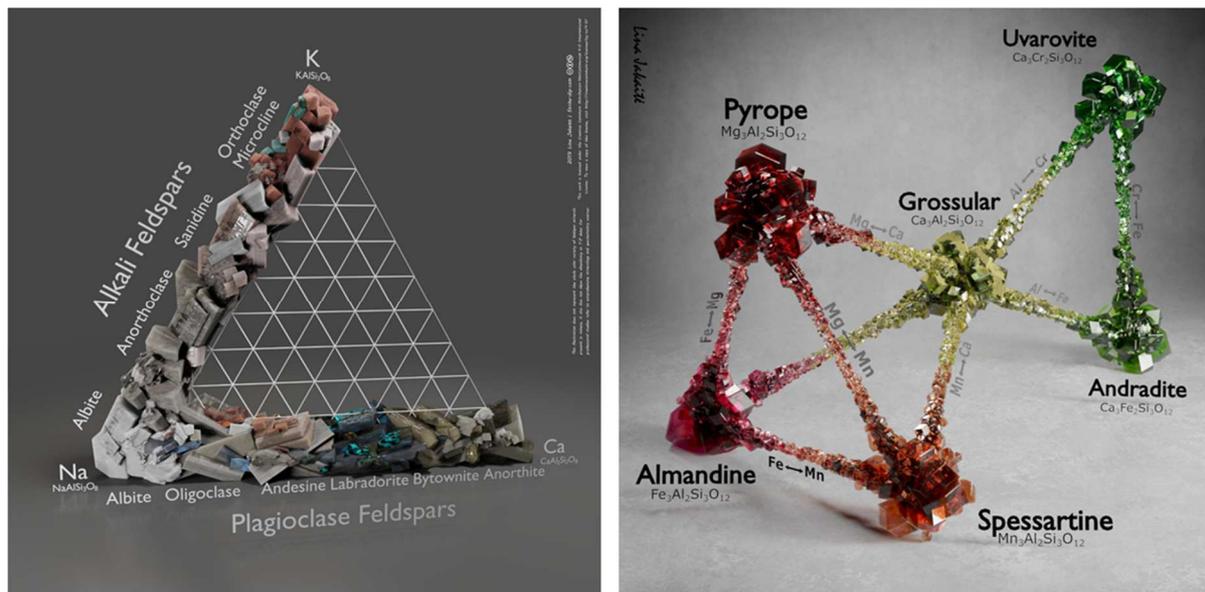


Figure 2 : solutions solides des principaux feldspaths (gauche) et des grenats (droite). Visuels réalisés par Lina Jakaitė (Jakaitė, n.d.)

Après avoir montré que la reconnaissance de la composition chimique est possible, directement et/ou à travers la position d'un minéral dans sa solution solide, nous verrons les travaux en cours pour procéder directement à la cartographie chimique sur le terrain (§2.5). La représentation spatiale des données chimiques est possible sur de grandes surfaces supérieures à la dizaine de mètres (trépieds, drones, aéroporté, satellitaire ; ex. Booyen et al., 2020) à la condition que le couvert végétal soit limité et sur de petites surfaces inférieures au décimètre (μ XRF, MEB, MET ; ex. Kaskes et al., 2021). Les tailles entre les deux ne sont pas accessibles, sauf à utiliser des outils portables. Outre une application pour la cartographie, les données portables peuvent aussi être combinées entre elles. Leur faible coût plaide pour l'usage simultané de plusieurs techniques. La partie suivante se penchera donc sur la fusion de données (§2.6). C'est encore un domaine où la télédétection a une avance sur les analyses chimiques en imagerie (Zhang, 2010), c'est un travail qu'il est aussi possible de mener avec des outils portables. Enfin tous ces développements ont eu pour objectif de lever des limites dans l'utilisation des outils portables mais ont révélé de nouveaux verrous, notamment sur la reconnaissance minéralogique des échantillons. Ce point sera le dernier présenté pour les outils portables dans le bilan scientifique (§2.7). La fin de cette synthèse des activités de recherche portera sur le travail dédié aux imageries, développé sur des outils de laboratoire (§2.8). Le travail sur les images peut être très varié, les trois pistes suivies sont : i) la classification des données d'imagerie, ii) l'imagerie corrélative et iii) la valorisation de signaux habituellement considérés comme parasites.

2.2 Les outils disponibles

Je travaille avec l'ensemble des outils d'analyse ponctuelle et d'imagerie disponibles au laboratoire et je croise les informations qu'ils produisent, voire j'essaie d'en fusionner les données. Ce mémoire n'est pas une présentation exhaustive de mes activités de recherche. Je ne présenterai donc pas un exemple issu de chaque appareil. Par exemple, je ne détaillerai pas de reconstruction 3D à l'aide de la tomographie des rayons X (XCT) même si j'ai eu l'occasion de l'utiliser pour reconstruire le volume d'un creuset de fonte de bronze du moyen-âge prêté par le musée de la cour d'or à Metz. Cette expérience a été couplée avec de la XRF portable pour vérifier que d'une part la coulure visible à l'extérieur du creuset était bien du bronze (pXRF) et que d'autre part, cette coulure pouvait être suivie jusqu'à l'intérieur du creuset (XCT) et était donc représentative du métal qui a été fondu.

Que les appareils soient « de laboratoire » ou « de terrain », je bénéficie du cadre analytique extraordinaire de l'Université de Lorraine, pôle national majeur de la caractérisation des échantillons qui me donne accès à la plupart des outils dans leur forme portable et dans leur forme de laboratoire, avec, pour chacun de ces outils, des personnes compétentes pour m'épauler dans ma recherche.

2.2.1 Les outils de laboratoire

Les équipements de laboratoire sont des dispositifs branchés sur secteur et ne sont généralement pas déplaçables. A GeoRessources, les utilisateurs bénéficient sur ces appareils du support d'un personnel technique qui aide si nécessaire en amont, pendant et en aval des caractérisations pour définir le type de préparation de l'échantillon, la définition des conditions analytiques, les prises de mesures et le traitement des données. Ces appareils permettent de nombreux réglages et sont maintenus dans leurs meilleures conditions pour assurer des caractérisations de qualité pour les utilisateurs. Un groupe informel de bonnes volontés (Figure 3) rassemble les plateformes spectroscopie vibrationnelle (Raman, infrarouge), LA-ICP-MS, microscopie optique (lumière transmise, lumière réfléchie, microscopes, microscope en fluorescence, cathodoluminescence froide), tomographie et SCMEM (MEB-SE-BSE-EDS, cathodoluminescence chaude, STEM-in-SEM, EPMA, μ XRF, MLA). L'objectif du groupe est de faire progresser l'utilisation successive des équipements et surtout l'exploitation conjointe des données.

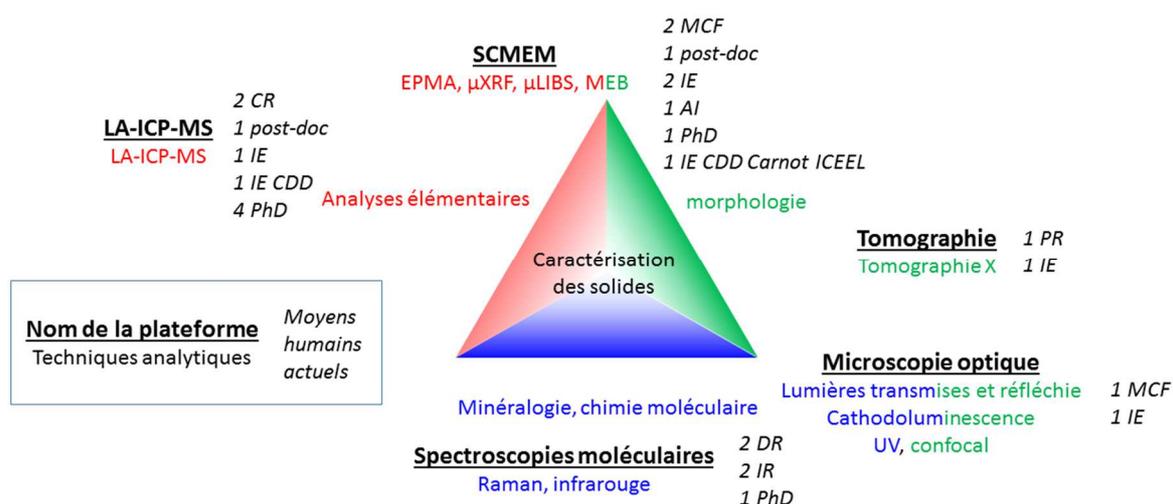


Figure 3 : Plateformes et personnels impliqués dans le travail sur la corrélation des images. Le μ LIBS n'est pas encore disponible aux utilisateurs, il est en cours de montage sur la plateforme SCMEM.

L'ensemble de ces moyens nous permet de couvrir aujourd'hui la totalité du tableau périodique qu'ils soient sous forme de majeurs, de mineurs ou en traces, ainsi que l'essentiel des minéraux étant actifs

au moins en Raman ou en infrarouge. Les techniques en électrons rétrodiffusés (ex. Prendes and Menéndez, 2007), microscopies optiques et cathodoluminescence (ex. Kempe et al., 2000) apportent en plus des informations morphologiques sur les échantillons. Enfin, la tomographie des rayons X ouvre une fenêtre sur la troisième dimension spatiale (Carlson, 2006).

J'interviens dans ce groupe au titre de la direction scientifique du SCMEM et tente de structurer les approches permettant de repositionner aisément les échantillons d'un équipement à l'autre et de produire des images combinées. Cette partie du travail de recherche a été plus difficile à faire émerger, non pas parce que le besoin a été plus long à identifier mais parce que les financements pour de la recherche méthodologique seule n'existent pas. Ils doivent nécessairement passer par une thématique disciplinaire qui porte et justifie l'effort de développement. J'ai longtemps buté sur la résolution des premières étapes méthodologiques permettant d'atteindre la maturité nécessaire à la formulation d'un sujet de recherche contenant un volet disciplinaire. La synthèse des activités de recherche est donc moins fournie en développement sur les outils de laboratoire mais l'amorce est faite et le projet scientifique (§3), lui, est mieux équilibré.

2.2.2 Les outils portables

Les outils portables sont une assez large catégorie d'équipements, le mot « portable » étant suffisamment vague pour pouvoir y inclure tout équipement déplaçable sur le terrain, même s'il doit être transporté par plusieurs personnes et requiert une alimentation électrique externe (Leary et al., 2021). Dans ce mémoire, je me restreindrai à une définition plus étroite, les équipements portables ici sont ceux de petite taille, faible poids et autonomes en énergie. Ils doivent pouvoir être transporté sur de longues marches par une seule personne et fonctionner sur batteries incluses dans l'appareil lui-même ou dans son sac de transport sur le terrain. Ils sont généralement faits pour être utilisés à la main et ressemblent souvent à des pistolets.

Du côté des appareils permettant d'obtenir une information minéralogique, les premiers appareils qui ont été disponibles sont des outils fonctionnant dans le domaine SWIR et destinés à faire de la validation au sol des mesures aéroportées ou satellitaires. Ces appareils ont été rendus disponibles dès les années 1970 (Goetz, 2009) puis développés dans les années 1990 avec le PIMA-II (Hill et al., 1992). L'évolution s'est faite ensuite avec l'ajout du domaine VNIR dans un même appareil (Milton et al., 2009). L'équipement disponible à GeoRessources est un VNIR-SWIR SR6500 de chez Spectral Evolution. Les premiers Raman portables basés sur des optiques dispersives couplées à des caméras CCD ont été développés pour les explorations martiennes à la fin des années 1990 (Dickensheets et al., 2000). Des améliorations continues ont été proposées pour ces appareils et, aujourd'hui, le marché est très segmenté avec de nombreux acteurs (Rathmell et al., 2021). Les appareils disponibles à GeoRessources sont un Raman Bravo de chez Bruker et un Raport de chez Enspectr. Les appareils portables FTIR datent à peu près de la même période avec un premier modèle commercial disponible en 2000 (Schiering and Stein, 2021). Les appareils à GeoRessources sont des Alpha de chez Bruker. Pour les analyses élémentaires, la XRF portable a débuté dès les années 1970 mais les capacités multiélémentaires de ce type d'appareil émergent dans les années 1990 (Lemière, 2018), puis progressent avec l'utilisation de semi-conducteurs pour la détection et de tubes à rayons-X pour l'émission au cours de la même décennie (Bosco, 2013). A GeoRessources, un Niton XIt, un Niton XI3t GOLDD+ et un SciAps X-250 sont disponibles. La LIBS est une technique d'émission optique basée sur la création d'un plasma par ablation laser. Sa version portable a été disponible dans les années 2010 (Day, 2021). Le laboratoire possède un LIBS IVEA qui n'est plus utilisé comme matériel de terrain et un Z-300 de chez SciAps. Les outils portables sont donc des outils relativement récents dans l'histoire de la caractérisation chimique des échantillons géologiques.

A GeoRessources, les équipements portables sont affectés à une plateforme ou à une personne capable d'aider les utilisateurs à s'en servir. Ces appareils sont conçus pour être moins versatiles que les équipements de laboratoire. Bricoler les conditions d'analyse permet à des personnels moins compétents sur la technique d'obtenir tout de même des résultats. Ces équipements sont toutefois capables de produire des données de grande qualité. Ils représentent donc un enjeu difficile à gérer pour ceux qui les acquièrent : ils reportent sur l'utilisateur, généralement géologue (Figure 4), les compétences qui relèvent normalement d'un spectroscopiste. Au sein de GeoRessources, un groupe informel travaille également sur ces outils. Je l'anime et il recoupe en partie le groupe travaillant sur les outils de laboratoire. Sont disponibles en format portable les outils Raman, FTIR, VNIR-SWIR, XRF, LIBS et GRS.



Figure 4 : en-haut de gauche à droite: mesure de veines de quartz à molybdénite par pXRF à Maronia (Grèce, projet ARTeMIS), meulage de la surface pour préparer les mesures pVNIR-SWIR et mesures pVNIR-SWIR dans la mine de San Finx (Espagne, projet NEXT), mesure pLIBS sur la pegmatite à lithium de Bajoca (Portugal, projet LIGHTS). En-bas : mesure par pRaman sur les encaissements du prospect de Kallindiri (Grèce, projet ARTeMIS).

Par ailleurs, ces appareils ont des résolutions spatiales et des durées d'analyses très différentes entre eux (Figure 5). Combiner les données ne peut donc se faire qu'à condition de savoir prendre en compte ces hétérogénéités de mesures.

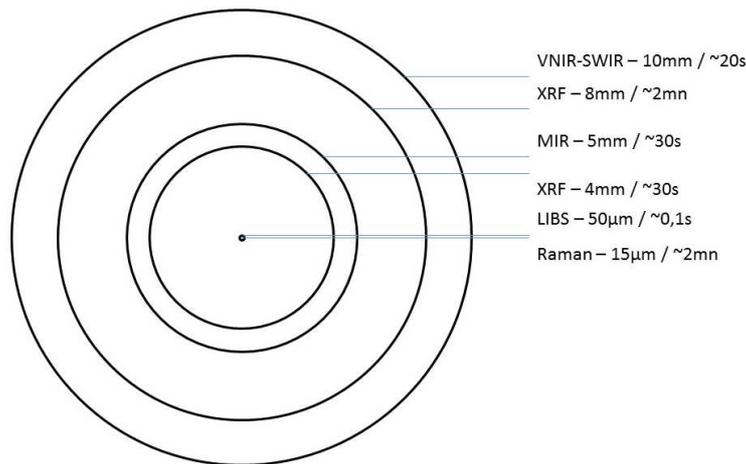


Figure 5 : tailles des faisceaux et durées des analyses pour les différents appareils portables disponibles au laboratoire GeoRessources. Les tailles sont à l'échelle.

2.3 Doser les éléments chimiques

Les appareils portatifs quantitatifs disponibles pour l'analyse élémentaire au laboratoire GeoRessources sont les XRF et GRS. Je n'ai pas eu de demande pour travailler sur le dosage des éléments naturellement radioactifs, ma recherche s'est donc focalisée d'abord sur la XRF. Les pXRF disposent d'un logiciel d'interprétation des données et, pour permettre une mise en œuvre par un utilisateur non qualifié, ils simplifient le problème en incluant dans ce logiciel des postulats sur la composition de l'échantillon ainsi que sur sa préparation. Ces postulats sont plus ou moins bien maîtrisés par les utilisateurs. La première série de postulat porte sur l'échantillon : il est censé être plan, homogène, représentatif de la roche à doser, sec et d'épaisseur infinie. Si les premiers critères ne posent pas de problème, le dernier n'est pas parfaitement explicité et entre partiellement en conflit avec la bonne compréhension des règles de sécurité. Une épaisseur infinie signifie qu'aucun rayon X émis par l'échantillon et dosé par le logiciel ne peut provenir de derrière l'échantillon. Or, les rayons X du tube sont plus énergétiques que les rayons X détectés et parmi eux, les plus énergétiques ne sont pas utilisés par le logiciel. En conséquence, un échantillon de quelques millimètres à quelques centimètres peut être considéré comme d'épaisseur infinie au sens de la quantification en XRF. Cependant, une épaisseur de cet ordre de grandeur n'empêchera pas les radiations du tube de traverser l'échantillon. La zone à l'arrière de l'échantillon reste une zone de danger pour l'opérateur.

Tous les algorithmes de XRF, en version portable ou non, reposent sur le principe d'une proportionnalité entre le signal et la composition. Le coefficient de proportionnalité est unique pour chaque raie d'émission de chaque élément et dépend entre autre de la composition de l'échantillon. Une analyse est donc une opération itérative de calcul de ces coefficients de proportionnalité. De nombreuses méthodes de quantification existent. Dans les pXRF, les trois principales sont les calibrages utilisateurs, la normalisation Compton et les méthodes basées sur les paramètres fondamentaux (Laperche and Lemièrre, 2020). Le calibrage utilisateur correspond à l'inclusion dans l'appareil d'une courbe ou d'une droite de calibrage basée sur la mesure de standards et permettant de faire le lien entre signal et concentration. Les standards doivent être aussi proches que possible des échantillons à doser. La normalisation Compton compare le signal expérimental à un signal « standard » inclus dans le spectromètre. Il est fréquemment nommé mode « sol » car il présuppose que l'échantillon est une matrice silico-alumineuse dans laquelle les autres éléments à doser sont à l'état de traces. La matrice

ne changeant pas de composition, le coefficient de proportionnalité liant signal et concentration ne change pas non plus et une simple règle de trois permet de doser un élément grâce au signal du standard, la concentration dans le standard et le signal dans l'échantillon. Toute utilisation d'un tel algorithme sur un échantillon n'étant pas silico-alumineux aboutira à des erreurs importantes de quantification (Figure 6). Les méthodes basées sur des paramètres fondamentaux tiennent compte de tous les phénomènes d'absorption entre le tube et le détecteur, dont la composition de l'échantillon, et permettent donc de doser les éléments dans des matrices variées. Cependant, les pXRF ne font généralement pas d'itérations lors de leurs analyses et différentes méthodes sont établies en fonction de la nature attendue de l'échantillon, notamment ente alliages et roches, pour aboutir à des résultats corrects. Il y a donc un postulat implicite sur la composition approximative de l'échantillon lorsqu'on choisit un programme particulier de quantification. Certains programmes sont également optimisés pour les couches minces et non pas pour les échantillons d'épaisseur infinie, par exemple pour l'analyse des peintures ou des filtres.

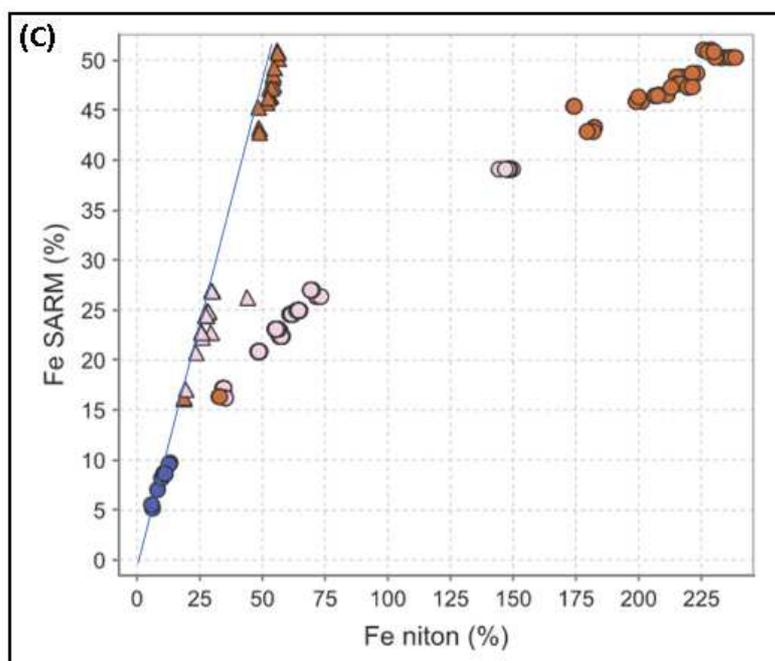


Figure 6 : dosage du fer dans un profil latéritique depuis la roche saine (bleu) jusqu'à la zone oxydée (rouge) par normalisation Compton (cercles) et paramètres fondamentaux (triangles). Verticalement : valeurs en roche totale, horizontalement, valeurs par pXRF. Ligne bleue, droite 1:1 représentant la distribution attendue des points de mesure. (Lacroix, 2017)

Tous ces programmes, quelle que soit la méthode utilisée, reposent sur une évaluation du signal. La première possibilité est d'évaluer le signal sous forme de Régions d'Intérêt (ROI). Une ROI est une bande spectrale dans laquelle le signal est intégré. Plusieurs types d'évaluations peuvent être utilisés selon qu'on limite l'intégration au signal au-dessus de la ligne de base ou avec elle. La deuxième possibilité est d'ajuster les pics du spectre de fluorescence avec des fonctions mathématiques (Figure 7). Tous les pXRF évaluent le signal avec des ROI. C'est une méthode peu sensible au bruit, simple à implémenter et rapide à appliquer. Cependant, deux éléments peuvent avoir des raies d'émission qui se superposent. Cette superposition ne peut pas se faire pour toutes les raies des deux éléments qui font interférence. Au moins un des éléments aura plusieurs raies d'émission dont les rapports d'intensité sont connus et ces raies secondaires, si elles font interférence, le feront avec un troisième élément. Pour la méthode par ajustement des spectres, la réduction aux moindres carrés tient compte de ces rapports d'intensités d'émissions et permet donc de savoir, dans un pic unique d'un spectre, la

contribution respective des différents éléments qui y contribuent (Figure 8). Pour la méthode des ROI, la correction des interférences se fait par une étape de correction multilinéaire. Cette correction permet de soustraire de la ROI d'un élément le signal qui peut y être créé par d'autres éléments. Cette correction fonctionne dans les limites de compositions prévues par le fabricant, que ces limites soient connues de l'utilisateur ou pas. Il y a donc là aussi un postulat sur la composition de l'échantillon.

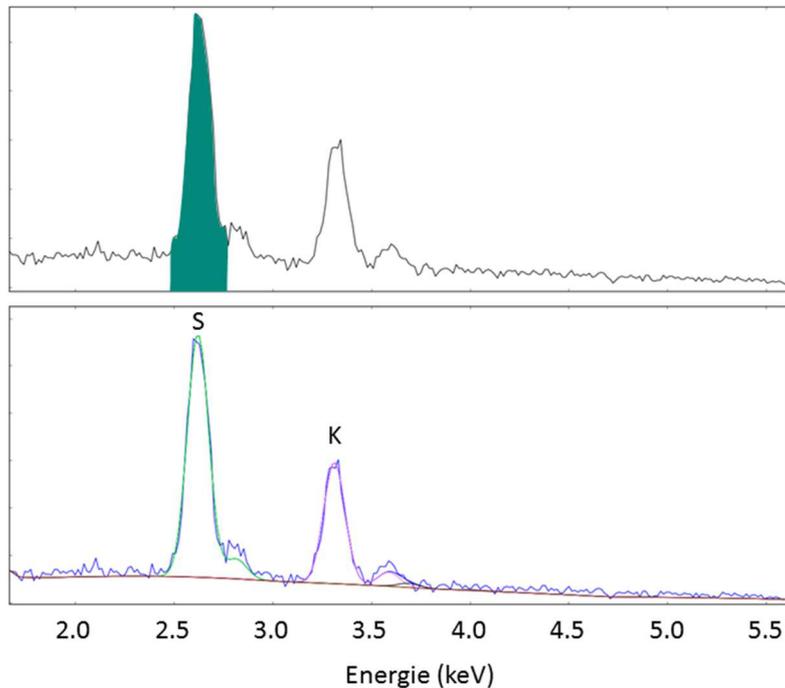


Figure 7 : évaluation du signal avec une ROI (haut) et par ajustement au moindre carrés du spectre avec des gaussiennes (bas) pour le signal du soufre.

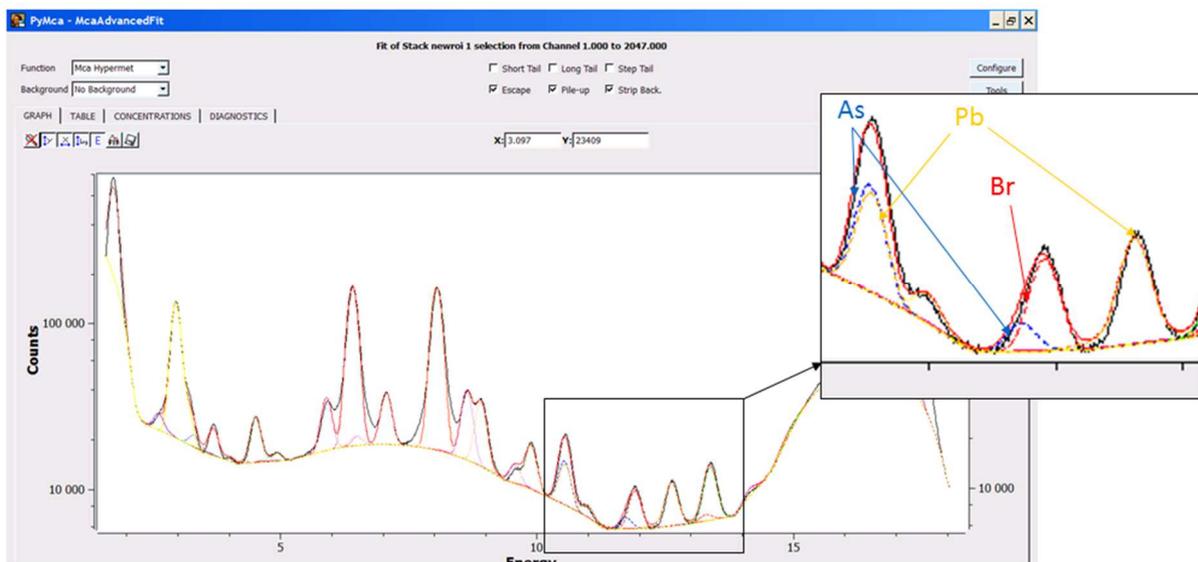


Figure 8 : ajustement d'un spectre par réduction aux moindres carrés. As et Pb font interférence à 10,5keV. La deuxième raie de l'As fait également interférence avec le pic de Br vers 12keV. Le pic du Pb isolé à 12,6keV permet d'ajuster le signal du Pb à la fois à 12,6 et à 10,5 keV, cela permet de fixer le signal de l'As à 10,5keV, donc également à 12keV et donc d'ajuster le signal du Br.

Enfin, les pXRF n'incluent pas la totalité des éléments chimiques dans leur logiciel de quantification. Ils

incluent jusqu'à une quarantaine d'éléments. Si on exclut les éléments plus légers que le Mg, indétectables par pXRF, les gaz rares absents des échantillons solides et liquides, les éléments absents du milieu naturel (Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa et transuranides) et les éléments du groupe du platine trop peu concentrés dans le milieu naturel pour pouvoir être détectables, il reste une vingtaine d'éléments qui ne sont pas inclus dans le programme mais peuvent potentiellement être présents et détectables dans l'échantillon mais non inclus dans le programme. Or, si un élément inclus dans le programme **peut** être absent de l'échantillon, un élément non inclus dans le programme **doit** être absent de ce même échantillon. En effet, un élément non inclus dans le programme, s'il est présent dans l'échantillon, va émettre un signal qui peut contribuer à la ROI d'un élément qui, lui, doit être dosé. Dans ce cas, la contribution de l'élément non inclus ne sera pas corrigée et le signal de l'élément avec lequel il fait interférence sera surévalué. Par exemple, le Br, très soluble et habituellement absent des roches n'est généralement pas inclus dans les programmes de quantification. Lors de mesures sur des évaporites, le Br peut être présent en quantités importantes et sa raie K β contribuera au signal du Rb dont la teneur sera très surévaluée. Le choix des éléments inclus dans le programme de quantification est, là encore, un postulat sur la composition de l'échantillon.

Malgré ces postulats plus ou moins bien maîtrisés par les utilisateurs, les résultats obtenus avec les pXRF sont fréquemment bon, voire très bon. A la fois du fait des efforts des fabricants pour produire des outils performants et des utilisateurs pour proposer des méthodologies de prise de mesure (Gazley and Fisher, 2014), de traitement des données (Da Silva et al., 2023) et de standardisation des rapports analytiques (Fisher et al., 2014). Dans le cas où le résultat est décevant, le spectre contient l'information utile et peut être traité pour en extraire les informations pertinentes, c'est ce qui est traité dans les deux parties suivantes (§2.3.1, §2.3.2). La dernière des trois parties de cette section (§2.3.3) présente les développements en pLIBS, technique non quantitative par défaut, pour aller mesurer des éléments qui ne sont pas détectables en pXRF.

2.3.1 Le scandium et le cobalt des latérites nickélifères par pXRF

Cette partie est extraite d'un article (Figure 9) dédié à l'utilisation de mesures de XRF portable pour le dosage du scandium en présence de calcium. La lecture de cet article disponible dans les Annexes peut remplacer la lecture de cette section. Les latérites nickélifères de Nouvelle-Calédonie présentent des teneurs qui permettraient une covalorisation du scandium. Ce métal est un durcissant des alliages (Toropova et al., 2017) et est rarement suffisamment concentré pour être exploité comme élément principal d'un gisement (Williams-Jones and Vasyukova, 2018). Le scandium n'est toutefois pas concentré exactement au même niveau que le Ni (Teitler et al., 2019) et il faut prévoir dès la planification de l'exploitation la géométrie des enveloppes enrichies en Sc pour qu'elles soient elles aussi extraites. L'utilisation d'un XRF portable permettrait de limiter les coûts et les délais analytiques lors de la définition de ces enveloppes, donc d'orienter plus efficacement la campagne de reconnaissance sur le terrain.

Dans les latérites nickélifères, le dosage du Sc par XRF présente plusieurs difficultés : son pic principal fait interférence avec un pic du Ca, lui-même beaucoup plus concentré que le Sc à la base du profil latéritique, le second pic du Sc fait interférence avec un pic du Ti, plus concentré que le Sc dans tout le profil latéritique et les pics du Sc et du Ti sont affectés par les pics de fuite du Mn et du Fe, tous deux très concentrés dans ces contextes géologiques (Figure 10). Enfin, la composition chimique des roches dans le profil latéritique change drastiquement de la base au sommet, passant de silicates à des oxydes. Le dosage du Sc est donc un défi analytique et le résultat obtenu avec un XRF portable est largement incertain. Deux objectifs ont été poursuivis dans cette étude : i) produire une méthodologie permettant de savoir sur le terrain si une mesure donnée est a priori juste ou fautive et ii) chercher des conditions analytiques améliorant les gammes de compositions dans lesquelles les mesures de l'XRF peuvent être considérées comme justes.

Near real-time management of spectral interferences with portable X-ray fluorescence spectrometers: application to Sc quantification in nickeliferous laterite ores



Elodie Lacroix*, Jean Cauzid, Yoram Teitler and Michel Cathelineau

Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

EL, 0000-0002-7534-2262; JC, 0000-0001-5587-9874; YT, 0000-0003-0086-0783; MC, 0000-0003-0922-2198

*Correspondence: elodie.lacroix@univ-lorraine.fr

Figure 9 : En-tête de l'article issu d'un travail de Master 2 sur la gestion des interférences spectrales dont une partie a pu faire l'objet d'une publication (Lacroix et al., 2021).

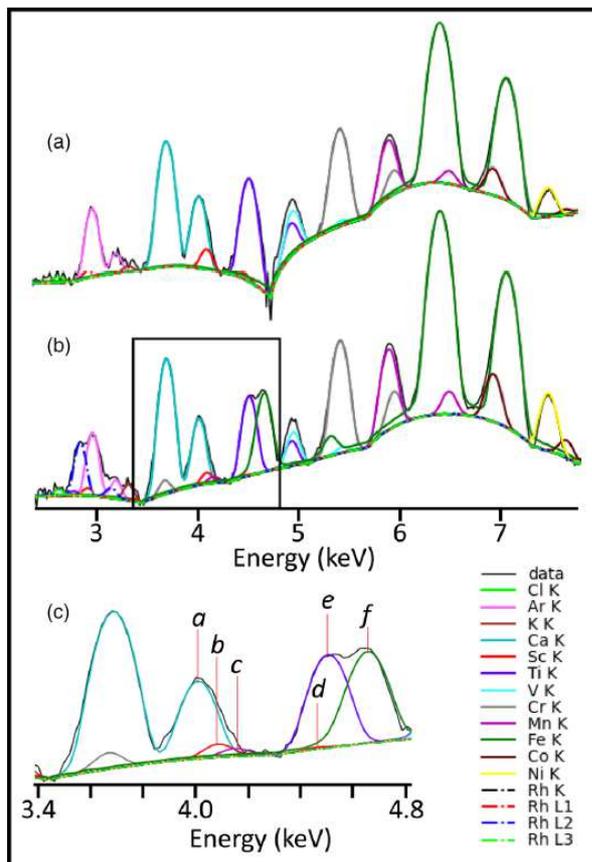


Figure 10 : Deux spectres XRF du même échantillon (2% poids Ca et 192,9 ppm poids Sc) acquis avec deux appareils portables et ajustés avec PyMCA (Solé et al. 2007). (a) spectre acquis avec un Niton Xl3t GOLDD+ (anode en Ag) et (b) avec un XMET (anode en Rh). (c) Zoom sur la zone allant de 3,4 à 4,8 keV dans laquelle on voit les pics de Ca-K β (a), Sc-K α (b), Sc-K β (d), Ti K α (e) ainsi que les pics de fuite à corriger pour procéder à une quantification : Mn-K α (c) et Fe-K α (f). L'évaluation de ces pics et la prise en compte des interférences entre eux conditionne la qualité de la quantification. À l'inverse du XMET, le Niton corrige automatiquement les pics de fuites. Cette correction automatique est imparfaite et peut aboutir à une distorsion de la ligne de base comme visible sur le spectre (a). (Lacroix et al., 2021)

43 échantillons tirés d'un profil latéritique ont été séchés et porphyrisés avant d'être d'une part analysés en roche totale et d'autre part préparés sous forme de pastilles. Pour mieux couvrir l'espace des compositions dans le champ Ca-Sc, 16 échantillons supplémentaires ont été construits par mélange d'échantillons choisis parmi les 43. Ces 51 échantillons ont été analysés chacun 8 fois par pXRF. Les données ont été séparées entre 11 échantillons utilisés pour calibrer les mesures et 40 échantillons

utilisés pour vérifier la qualité de ce calibrage. Trois jeux de 8 mesures par échantillon ont été produits :

- les données livrées par l'appareil portable sur la base du mode Mining Cu-Zn d'un Niton XI3t Goldd+. Il s'agit donc de données évaluées à partir de ROI.
- des données réinterprétées à partir des spectres produits lors de l'analyse en mode Mining Cu-Zn d'un Niton XI3t Goldd+. Ce sont donc des données évaluées à partir d'un ajustement des spectres avec le logiciel PyMCA (Solé et al., 2007).
- des données interprétées à partir des spectres produits dans des conditions analytiques modifiées par rapport à celles utilisées par l'algorithme du fabricant. La modification a consisté à changer le filtre agissant comme source secondaire. Le filtre de Cu a été remplacé par un filtre de Fe pour que la source secondaire n'excite plus le seuil K du fer. Par ailleurs, la tension dans le tube a été baissée de 20kV à 18kV pour refléter la baisse du seuil d'excitation de la source secondaire lorsque l'on passe du Cu au Fe.

Les données issues du programme de l'appareil ont produit une limite de détection de 79ppm de Sc (Figure 11). Elles montrent toutefois une série d'échantillons qui ne sont pas bien quantifiés : certaines mesures de Sc sont très surévaluées. Après confrontation avec les données issues des analyses en roche totale, il ressort que ce sont les analyses des échantillons comprenant plus de 1% de Ca qui produisent une surévaluation de la teneur en Sc. Or, le Ca fait interférence avec le Sc (Figure 10). La surévaluation du Sc dans et uniquement dans les échantillons riches en Ca est caractéristique d'une mauvaise correction de l'interférence spectrale. Pour savoir comment la droite de calibrage a été calculée tout en excluant certains des échantillons standards, il faut se reporter à l'étude initiale (Lacroix et al., 2021).

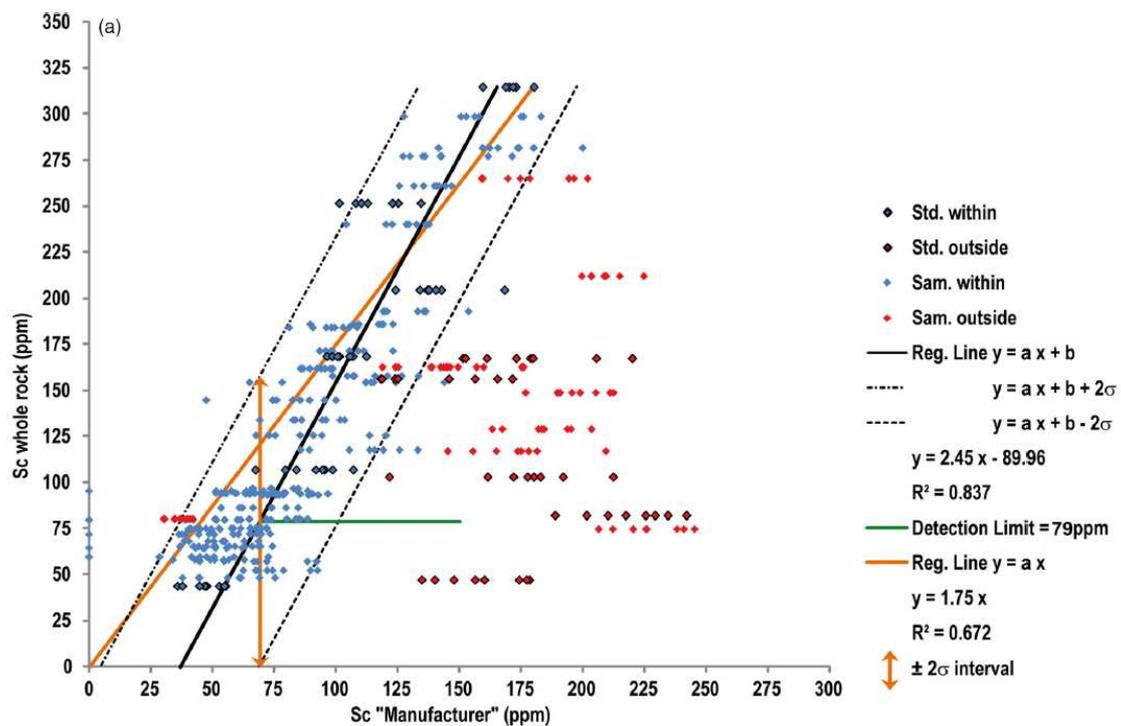


Figure 11 : dosage du Scandium par l'algorithme inclus dans le XRF portable. (Lacroix et al., 2021). Les losanges bleus correspondent aux analyses dont la moyenne des 8 mesures tombe dans un domaine de 2σ autour de la droite de calibrage. Les mesures en rouge sont celles qui ne tombent pas dans cet intervalle, qu'il s'agisse d'échantillons choisis comme standards (losanges encadrés) ou pas (losanges sans contour). (Lacroix et al., 2021)

Les données traitées par ajustement des spectres (Figure 11) ne présentent plus cette influence du Ca sur les teneurs en Sc. Cela montre que l'interférence spectrale est mieux gérée par décomposition du spectre que par ROI. C'est particulièrement utile dans le cas de cette étude où le Sc est très peu concentré alors que le Ca peut être un élément majeur de la roche, surtout à la base du profil. Un effet négatif de la décomposition du signal en fonctions mathématiques peut toutefois être observé sur la Figure 11. La limite de détection (84ppm) est plus élevée que dans le cas des ROI (79ppm). Cela est dû à une plus grande sensibilité de la décomposition spectrale au bruit. La réduction au moindre carré tient compte du bruit en chaque canal du spectre là où les ROI le moyennent sur un intervalle. Sur les signaux faibles, ce qui est typiquement le cas du Sc dans les latérites, ce bruit deviendra important et influera de manière non négligeable sur l'estimation du signal.

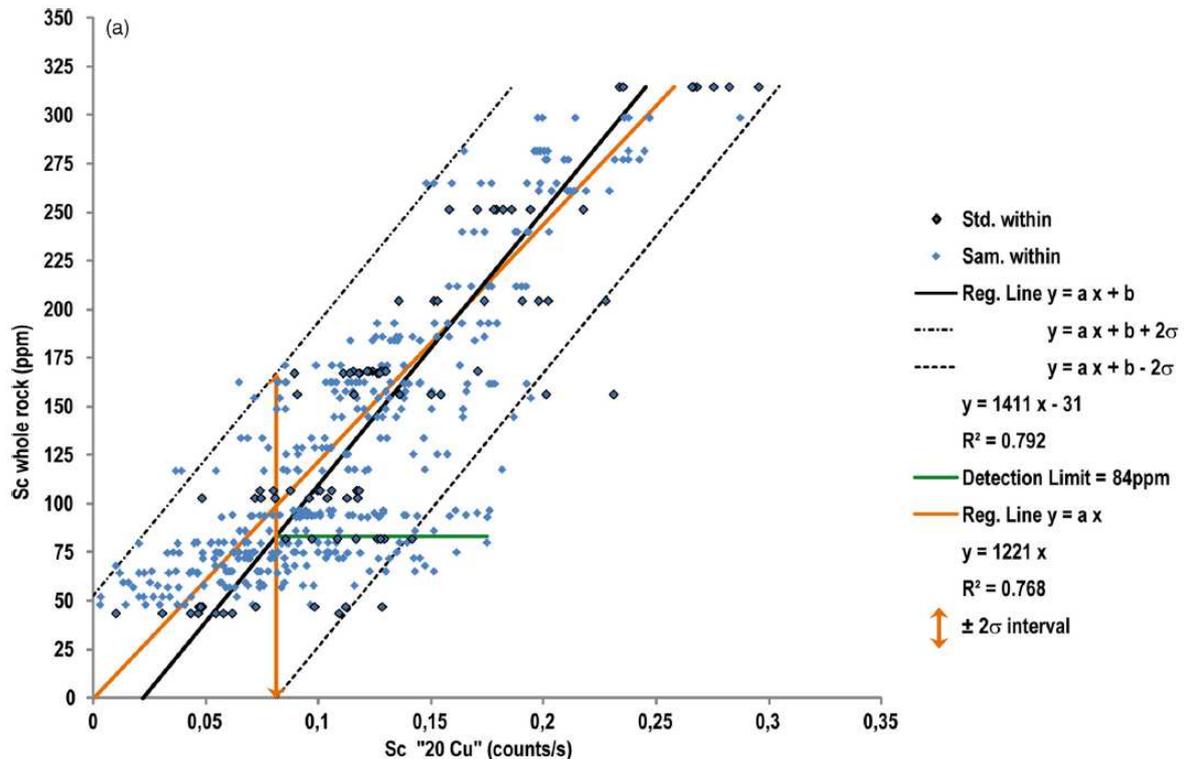


Figure 12 : dosage du scandium en ajustant les spectres obtenus lors de la mesure, dans les mêmes conditions analytiques que celles utilisées par l'XRF portable. (Lacroix et al., 2021)

Dans le troisième jeu de données, le traitement a toujours été fait par décomposition des spectres mais en ajoutant une modification des conditions analytiques. Un mode d'analyse spécifique permettant de ne pas avoir de signal du Fe a été choisi. Ce mode permet de limiter l'effet en cascade du pic de fuite du Fe qui influe sur le signal du Ti, lui-même faisant interférence avec le signal du Sc. Par ailleurs, une source secondaire au Fe stimulera mieux le signal du Ca et du Sc qu'une source secondaire au Cu. On améliore donc le rapport signal sur bruit et la qualité de la ligne de base. Le résultat (Figure 12) montre à la fois une plus faible dispersion des données aboutissant à une meilleure limite de détection (50ppm) et une bonne correction de l'interférence spectrale Ca-Sc.

Le bon dosage dépend : 1) de la limite de détection et 2) de l'intensité de l'interférence, donc du rapport Ca/Sc maximal acceptable. La mesure de standards permet de déterminer ces deux paramètres et de construire le champ de l'espace chimique dans lesquelles les valeurs mesurées sont a priori comprises dans une marge d'erreur de 2σ .

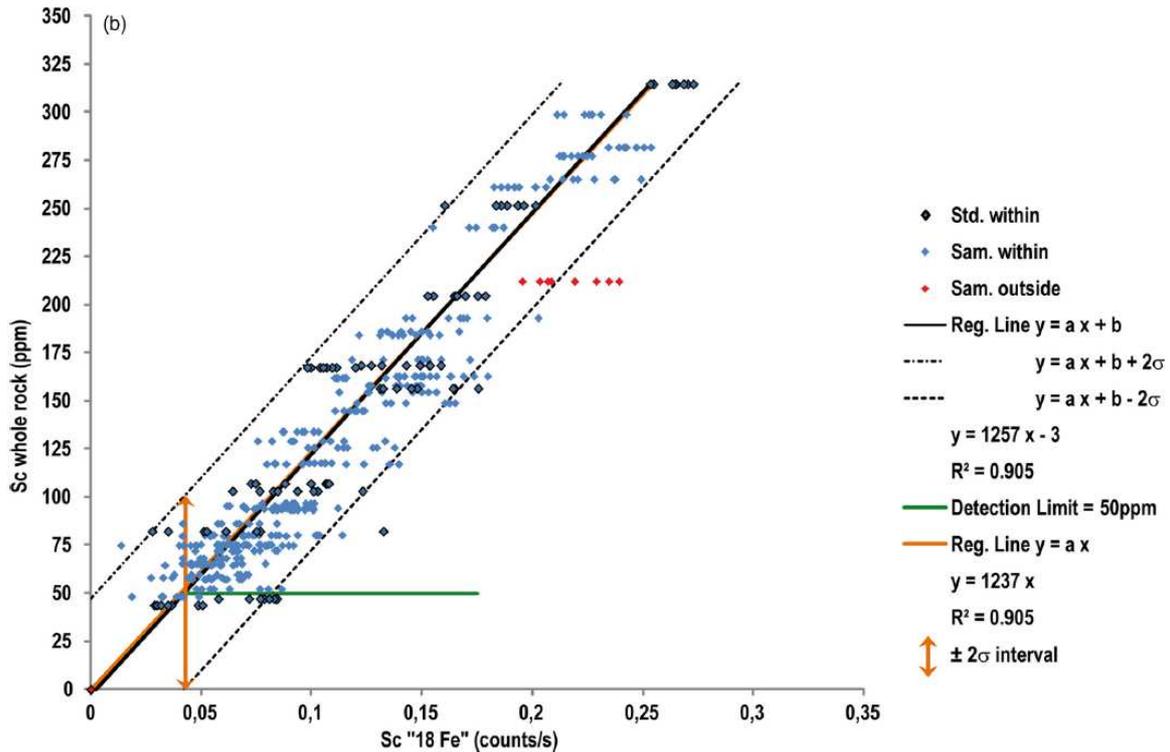


Figure 13 : dosage du scandium par ajustement du spectre obtenu avec le XRF portable mais en modifiant les conditions analytiques pour diminuer le signal du Fe. (Lacroix et al., 2021)

La deuxième partie de l'étude a consisté à rendre ces indicateurs disponibles sur le terrain. Lors d'une mesure, les valeurs élémentaires sont disponibles sur l'écran du pXRF. Certains pXRF permettent également de donner des valeurs de pseudo-éléments, ce qui correspond au résultat d'un calcul fait à partir des valeurs de plusieurs éléments dosés par l'appareil. Lors de l'analyse du Sc, la principale difficulté est liée à l'interférence entre les raies $K\beta$ du Ca et $K\alpha$ du Sc. C'est ce qui donne les valeurs erronées sur la Figure 11. Outre une teneur minimale en Sc supérieure à sa limite de détection, il est donc nécessaire de connaître le rapport maximal Ca/Sc acceptable. Au-delà d'un certain seuil, le signal du Ca dans la ROI du Sc n'est plus correctement corrigé par le pXRF. La Figure 14 représente les données dans un graphique ayant pour abscisses le rapport Ca/Sc tel que mesuré par le pXRF. Les données situées proche de l'axe des ordonnées sont donc celles les moins susceptibles d'être affectées par une mauvaise résolution de l'interférence spectrale entre Ca et Sc. Les ordonnées du graphique correspondent à la différence entre la teneur en Sc mesuré en roche totale et la teneur en Sc mesurée par le pXRF. Les 8 mesures faites pour chaque échantillon doivent donc se répartir de part et d'autre de la ligne horizontale d'ordonnée zéro. Pour un unique échantillon, les 8 mesures se répartissent le long d'une droite qui représente l'effet d'une substitution entre les signaux du Sc et du Ca. Si une partie du signal du Ca est interprété comme du Sc, le point est déplacé vers la gauche (baisse du rapport Ca/Sc) et vers le bas (surestimation du Sc par le pXRF), et inversement. On voit sur le graphique un décalage vers le bas des 8 mesures faites sur un même échantillon quand le rapport Ca/Sc augmente. Toutes les données ont été représentées sur ce graphique mais seules les données des échantillons utilisés comme standards peuvent être théoriquement reportées puisque les teneurs réelles (évaluées en roche totale) des échantillons ne sont normalement pas connues lors d'une analyse pXRF. La figure montre que certains standards ne sont pas bien recalculés. Deux seuils ont été établis à partir de ce graphique : le premier correspond au standard ayant le plus fort rapport Ca/Sc et mesuré de manière satisfaisante par le pXRF. En-dessous de ce premier seuil, on peut estimer que les échantillons

inconnus avec un rapport Ca/Sc plus petit seront eux-aussi mesurés correctement. Le deuxième seuil correspond au standard ayant le plus faible rapport Ca/Sc et dont la teneur en Sc n'a pas été mesurée de manière satisfaisante. On peut estimer que tous les échantillons inconnus avec un rapport Ca/Sc plus grand seront eux-aussi incorrectement mesurés. Entre les deux seuils, il existe une zone d'incertitude sur la justesse de la mesure.

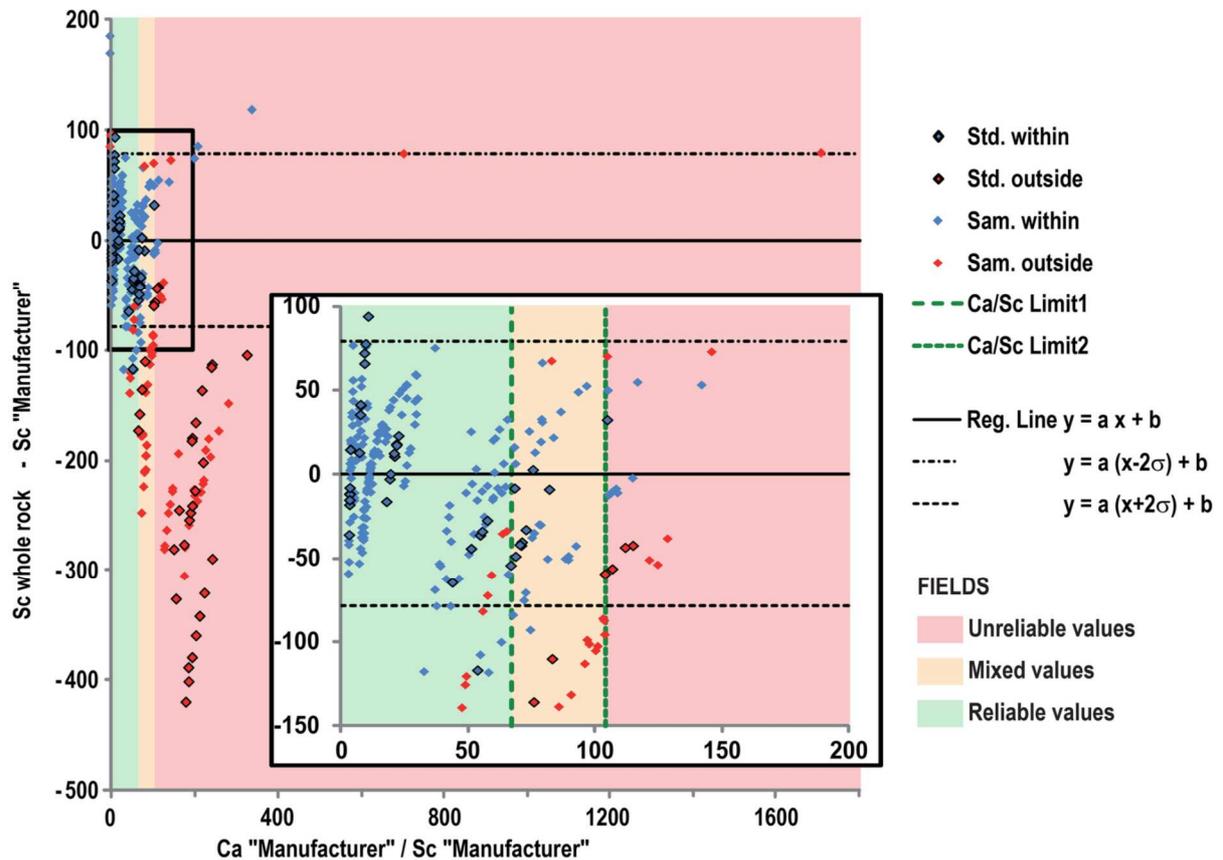


Figure 14 : représentation des données dans un graphique ayant pour abscisse le rapport Ca/Sc à partir des valeurs données par le pXRF et pour ordonnée la différence entre la valeur de Sc mesurée par analyse en roche total et celle mesurés par le pXRF. (Lacroix et al., 2021)

Dans un graphique Ca en fonction de Sc (Figure 15), ces deux limites tirées de la Figure 14 peuvent être matérialisées par des droites inclinées dont les pentes sont : la valeur Ca/Sc au-delà de laquelle les mesures sont fausses et la valeur Ca/Sc en-dessous de laquelle les mesures sont justes. On peut également représenter la limite de détection du Sc sous la forme d'une droite verticale. L'ensemble de ces droites déterminent des champs qui correspondent aux domaines où les teneurs en Sc sont dans l'intervalle de confiance ou en-dehors de l'intervalle de confiance.

Ce graphique permet de replacer immédiatement un échantillon inconnu grâce aux valeurs obtenues avec le pXRF et de se faire une idée de la justesse de la mesure du Sc et uniquement du Sc. Dans le cas des données traitées par décomposition du spectre, l'interférence Ca-Sc a toujours été correctement résolue. Il n'y a donc pas de limite haute connue pour ce rapport élémentaire. La seule limite est celle du dernier standard bien dosé, limite au-delà de laquelle les valeurs peuvent être justes ou fausses sans que l'utilisateur ne puisse le savoir. Cela souligne l'importance d'avoir des standards qui couvrent l'ensemble du champ des compositions possibles. C'est une notion de base pour un personnel formé aux analyses quantitatives mais les outils portatifs reportent sur les géologues de

terrain la responsabilité de protocoles auxquels ils n'ont pas nécessairement été sensibilisés.

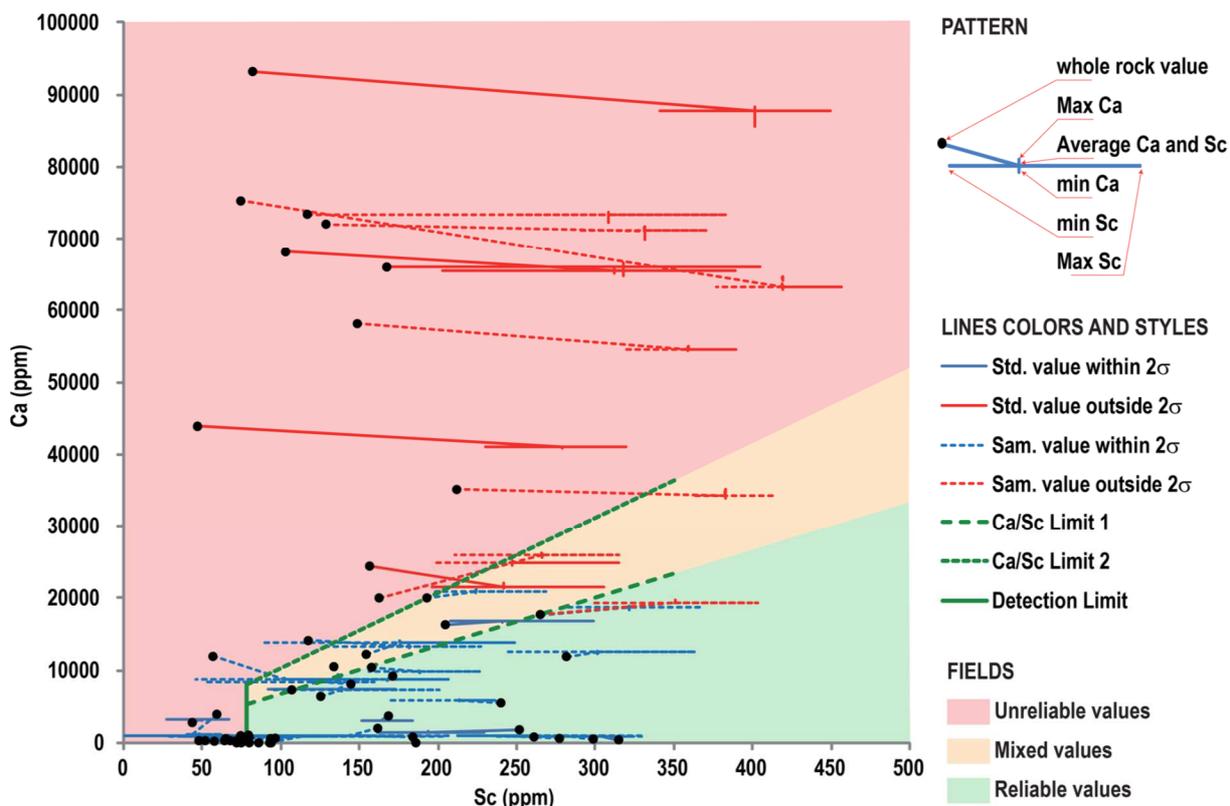


Figure 15 : représentation des champs dans lesquels les mesures de Sc seront dans l'intervalle de confiance (vert) ou en-dehors de cet intervalle (rouge) en fonction de la limite de détection du Sc (Figure 11) et des seuils acceptables sur le rapport Ca/Sc (Figure 14). (Lacroix et al., 2021)

2.3.2 Quantifier n'importe quel élément détectable en pXRF

La méthode précédente a été déployée pour essayer d'améliorer le dosage du Co dans ces mêmes échantillons. A priori, le principal écueil dans ce dosage est similaire à celui entre Ca et Sc : il y a une interférence spectrale entre la raie $K\beta$ du Fe et la raie $K\alpha$ du Co. Les premiers tests se sont avérés désastreux. Le Co se concentre très haut dans le profil latéritique, au même niveau que le Mn (Teitler et al., 2019). Or, le Mn est un élément majeur des échantillons et provoque un effet de matrice supplémentaire : son seuil d'absorption est situé entre la raie $K\alpha$ du Fe d'une part et les raies $K\beta$ du Fe et $K\alpha$ du Co d'autre part. Cela signifie que la raie $K\alpha$ du Fe sera faiblement absorbée par le Mn alors que les raies $K\beta$ du Fe et $K\alpha$ du Co le seront fortement. Les corrections multilinéaires basées sur les rapports d'intensité des raies ne fonctionnent plus dans ce cas car il ne s'agit pas d'une interférence spectrale mais d'un seuil d'absorption. En plus de la décomposition des spectres, un développement supplémentaire a été inclus dans le travail précédent pour tenir compte de cet effet de matrice. Cela a abouti à de bons résultats, notamment aux faibles teneurs (Figure 16), celles d'intérêt pour délimiter les enveloppes à extraire avec une teneur de coupure du Co dans les latérites située aux environs de 1000ppm (pers. comm. Y. Teitler).

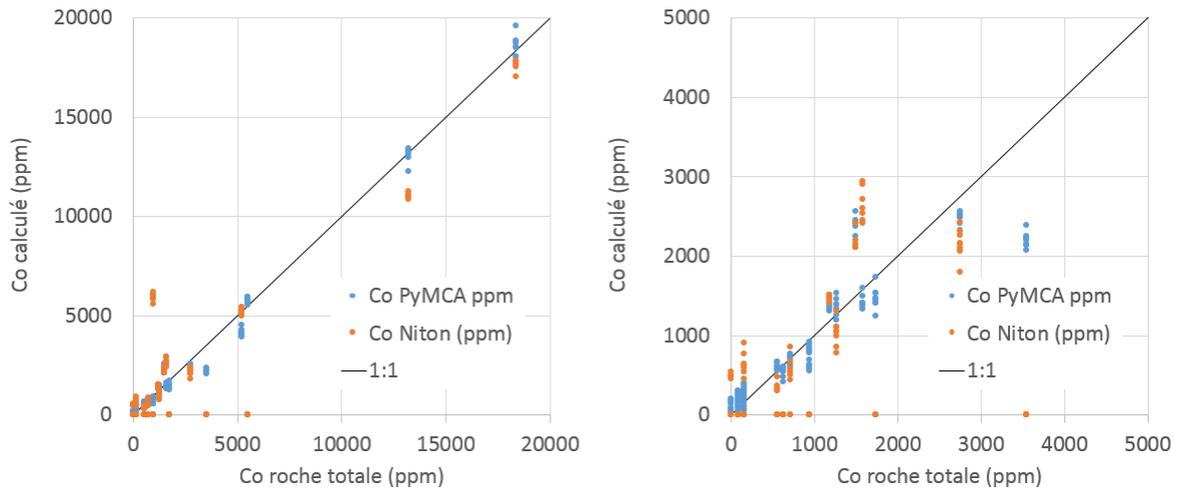


Figure 16 : dosage du Co dans des échantillons présentant de fortes variations de teneur en Fe et Mn. En orange, les résultats donnés par le XRF portable. En bleu les résultats obtenus en quantifiant les données brutes avec PyMCA. Le graphique de droite est un zoom sur les faibles valeurs du graphique de gauche (données du stage M2 de Ousmane Séné).

Cette méthode est toutefois fastidieuse à mettre en œuvre car elle nécessite de doser d'abord le Mn avant de pouvoir mieux doser Fe et Co. Une méthode plus générale inspirée du travail des archéologues pour les alliages a donc été choisie (Heginbotham and Solé, 2017). Il s'agit de procéder à une quantification complète des échantillons par le logiciel PyMCA (Solé et al., 2007), donc en-dehors du logiciel du fabricant. Il faut pour y parvenir connaître parfaitement le pXRF car il s'agit de résoudre l'équation initialement proposée par Sherman (Sherman, 1959, 1955) :

$$N_z = \int_{E_0=E_{min}}^{E_{max}} I_0 \cdot C_z \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{E_i} \cdot \sigma_{Z_i}^{E_0} \cdot \frac{1}{\frac{\mu_{M,E_0}}{\sin\Psi_1} + \frac{\mu_{M,E_i}}{\sin\Psi_2}} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu_{M,E_0}}{\sin\Psi_1} + \frac{\mu_{M,E_i}}{\sin\Psi_2}\right) \cdot \rho \cdot L}\right)$$

Où N_z est le nombre de photons détectés pour la raie d'émission d'énergie E_i de l'élément Z, I_0 le nombre de photons d'énergie E_0 arrivant à la surface de l'échantillon avec un angle Ψ_1 , C_z la concentration de l'élément Z dans l'échantillon, $\frac{\Omega}{4\pi}$ l'angle solide du détecteur, ε_{E_i} l'efficacité du détecteur pour les photons d'énergie E_i , $\sigma_{Z_i}^{E_0}$ la section efficace de fluorescence de l'élément Z pour sa raie i quand il est ionisé par un photon X d'énergie E_0 , μ_{M,E_0} le coefficient d'absorption massique de l'échantillon à l'énergie E_0 , μ_{M,E_i} le coefficient d'absorption massique de l'échantillon à l'énergie E_i , Ψ_2 l'angle de sortie des photons émis par l'échantillon en direction du détecteur, ρ la densité de l'échantillon et L l'épaisseur de l'échantillon. Le rayonnement incident sur l'échantillon étant polychromatique, l'équation doit être intégrée sur la gamme d'énergie couverte par l'émission du tube à rayons X. Par ailleurs, il faut compenser les absorptions par les matériaux situés entre le tube (plus exactement, l'endroit où le spectre d'émission du pXRF est connu) et l'échantillon d'une part et entre l'échantillon et le détecteur d'autre part.

Parmi tous ces paramètres, certains sont calculables ($\sigma_{Z_i}^{E_0}$, μ_M, \dots), d'autres peuvent être évalués en utilisant des mesures faites sur des standards multiélémentaires : la somme des angles Ψ_1 et Ψ_2 peut être obtenue par la distance en énergie entre les diffusés élastiques et inélastiques, les épaisseurs des matériaux absorbant en amont et en aval de l'échantillon peuvent être approximés par la simulation d'un spectre de fluorescence jusqu'à ce qu'il soit un simple multiple du spectre expérimental, et les paramètres linéaires ($\frac{\Omega}{4\pi}, \dots$) peuvent être ajustés en ramenant ce multiple à la valeur 1. Les coefficients

d'absorption de la matrice dépendent de la composition de l'échantillon, or, une évaluation de la composition de l'échantillon est fournie par le pXRF. Cette évaluation peut passer à côté d'un élément en trace mais tous les majeurs détectables sont inclus dans les programmes de traitement des données. La seule donnée qui n'est pas évaluable est le spectre d'émission du tube à rayons X. Il est particulièrement difficile à établir quand il y a une source secondaire entre le tube lui-même et l'échantillon. Les spectres d'émission nous ont été fournis par le fabricant du Niton XI3t Gold+ (comm. pers. M. Bauer).

Grâce à l'ensemble de ces paramètres, il a été possible d'établir les fichiers de configuration nécessaires au calcul des concentrations de tous les éléments détectables, y compris ceux qui ne sont pas dosés par le programme du pXRF (Thèse A ; Eid, projet ORANO). Ces fichiers et la méthode ont fait l'objet d'un contrat de sous-traitance (DeepLime, projet H2020 NEXT) pour en faire une librairie python : pxf. La publication sous licence libre de cette librairie est suspendue à la résolution de la propriété intellectuelle relative au spectre d'émission du pXRF qui ne peut être dévoilée sans accord de confidentialité avec le fabricant mais reste indispensable au processus de quantification.

Les résultats du code sont donnés sur la Figure 17 pour l'analyse d'un échantillon certifié (Till-4, Lynch, 1996). On y voit que le calcul des concentrations est correctement reproduit avec une amélioration sur Al et Si. Certains éléments sous la limite de détection avec le pXRF sont dosés avec PyMCA mais avec de larges erreurs. Le Mg est fréquemment sous-estimé. C'est un élément difficilement ionisé, produisant peu de rayons X, sa relaxation se faisant préférentiellement par émission d'électrons Auger et dont la fluorescence est très largement absorbée entre l'échantillon et le détecteur. Toute erreur d'évaluation du signal se traduira par une forte erreur de quantification. Le problème sur le Ni a probablement une autre origine. Cet élément est présent sur le spectre de tous les échantillons. Il y a donc un signal parasite dont l'origine se trouve dans l'appareil lui-même et qui n'est pas correctement corrigé par simple soustraction du signal d'un blanc constitué de silice pure.

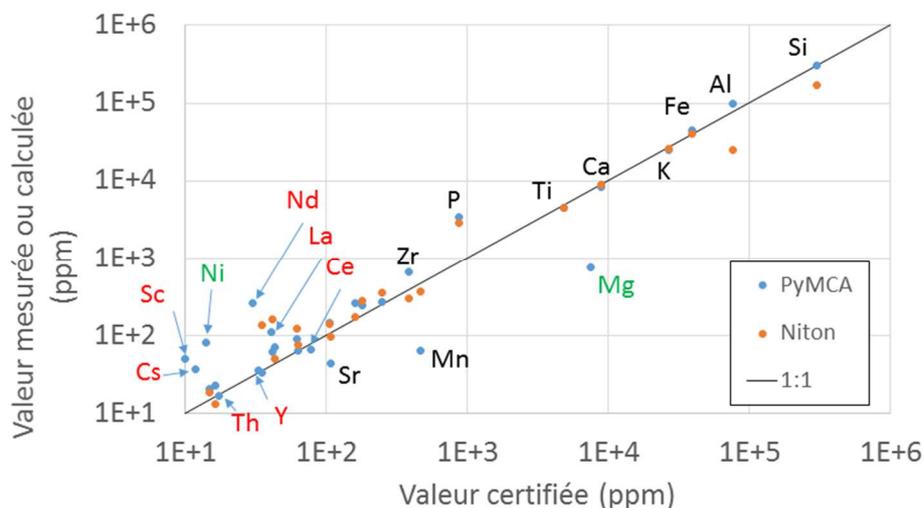


Figure 17 : valeurs données par le pXRF (série « Niton ») et recalculées avec le logiciel PyMCA (série « PyMCA »). Les éléments avec des étiquettes noires sont disponibles avec les deux méthodes. Les éléments avec des étiquettes vertes sont les mesures reportées sous la limite de détection par le pXRF. Les éléments avec des étiquettes rouges sont les éléments qui ne sont pas inclus dans le programme du Niton.

Le plus intéressant correspond aux éléments en rouge dans la Figure 17. Ces éléments ne sont pas dosés par le pXRF. Le Sc, par exemple, est disponible dans le mode « Soil » du pXRF mais pas dans le mode « Mining ». Ces éléments sont parfois suffisamment concentrés pour qu'il puisse y avoir un

espoir de les détecter. Les pics de ces éléments ont été identifiés sur le spectre même si il apparaît clairement que certains sont trop faiblement concentrés pour être quantifiables. C'est notamment le cas du Sc dont la teneur est d'une dizaine de ppm là où sa limite de détection dans un profil latéritique était évaluée à 80ppm environ. Les terres rares sont probablement dans le même cas. Bien que leur raie d'émission soit plus énergétique, donc moins sujette à l'absorption, leur signal est généralement couvert par des éléments plus concentrés (Ti, Mn, Fe,...). Les éléments qui ne sont pas sous leur limite de détection (Y, Th), eux, sont correctement dosés. Cela montre qu'il est possible de retravailler les données obtenues avec un pXRF pour en extraire l'information, même si le programme du pXRF lui-même ne permet pas de le faire. Toute la difficulté est d'évaluer si la quantité de travail nécessaire à cela en vaut la peine par rapport à un achat auprès du fabricant d'un programme spécifique. La librairie python pxrf a été faite pour réduire à la fois la quantité de travail et la difficulté de ce travail, surtout pour les équipes habituées à utiliser leur pXRF sur des échantillons de natures et compositions très variables.

2.3.3 Reconnaître et doser les éléments légers par LIBS

La XRF a des limites intrinsèques nombreuses. D'abord, toute une série d'éléments ne seront jamais accessibles. Même avec une purge à l'He ou en envisageant de faire le vide autour de l'échantillon pendant la mesure, les éléments plus légers que le Mg ne seront pas quantifiables à des teneurs utiles et avec des barres d'erreur limitées avec des outils de terrain. Par ailleurs, les mesures restent relativement longues : quelques dizaines de secondes. Enfin, beaucoup d'éléments se trouvent fréquemment sous la limite de détection accessible en pXRF. Pour toutes ces raisons, les alternatives techniques à la pXRF doivent être considérées. Les techniques analytiques permettant de mesurer tous les éléments, même les plus légers, et standardisées sont les émission et absorption atomiques. La présence d'une torche à plasma fait que les équivalents des appareils de laboratoire ne sont pas disponibles en format de terrain. Par contre, la miniaturisation des lasers permet de créer ponctuellement un plasma à l'aide d'ablations même sur avec des outils portatifs. Le plasma généré par le laser émet les mêmes signaux que ceux produits par un échantillon dissout et envoyé dans une torche à plasma, la différence notable est que la quantité de matière ablatée n'est pas maîtrisée. Un temps dénommée LA-OES (Laser-Ablation Optical Emission Spectroscopy), cette technique est désormais répandue sous le nom de LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). Cette technique est développée au laboratoire par Cécile Fabre.

Dans la liste des éléments indispensables à la conversion de l'économie des énergies fossiles vers l'électrique, il y a le Li. Cet élément n'est pas mesurable en XRF. En LIBS, c'est un des éléments donnant le meilleur signal avec des raies d'émission intenses et à distance des interférences (Figure 18). Il est donc possible de procéder à des analyses du lithium directement sur le terrain. Cette capacité a été mise à profit dans le cadre du projet LIGHTS (§1.4.3) dont l'objectif a été d'accélérer l'exploration du lithium.

La zone d'intérêt a porté sur le champ pegmatitique de Fregeneda-Almendra (Roda Robles et al., 1999), à cheval entre le Portugal et l'Espagne, connu pour héberger des pegmatites à lithium (Roda-Robles et al., 2016). Ce champ est intrusif dans des métasédiments du Précambrien et du Cambrien. C'est une portion de la zone centrale ibérique (CIZ) du Massif Ibérique (Roda-Robles et al., 2018), lui-même terminaison occidentale de la chaîne Varisque européenne (Martínez Catalán, 2012).

Le but a été de réduire le temps entre l'acquisition des données et l'établissement de cartes de potentiel Li. Le principal verrou était d'avoir les premières validations au sol réalisables lors de la même campagne de terrain que celle mettant en œuvre les moyens de télédétection. Les données fusionnées comportaient les informations géologiques, structurales et les données hyperspectrales interprétées en termes de minéralogie (Köhler et al., 2021). Pour valider ces données, outre les mesures VNIR-SWIR

de terrain pour avoir un signal comparable à ce qui est obtenu en télédétection, des mesures LIBS ont donné les teneurs en lithium des minéraux des pegmatites. La LIBS n'étant pas quantitative par défaut, il a fallu construire une courbe de calibrage permettant de lier le signal à la teneur de Li (Figure 19).

Ce travail a été mis à profit pour monter le projet de thèse sur le dosage du lithium en temps réel pendant les campagnes de forage dans le cadre du programme de travail sur le granite de Beauvoir (§2.7.3)

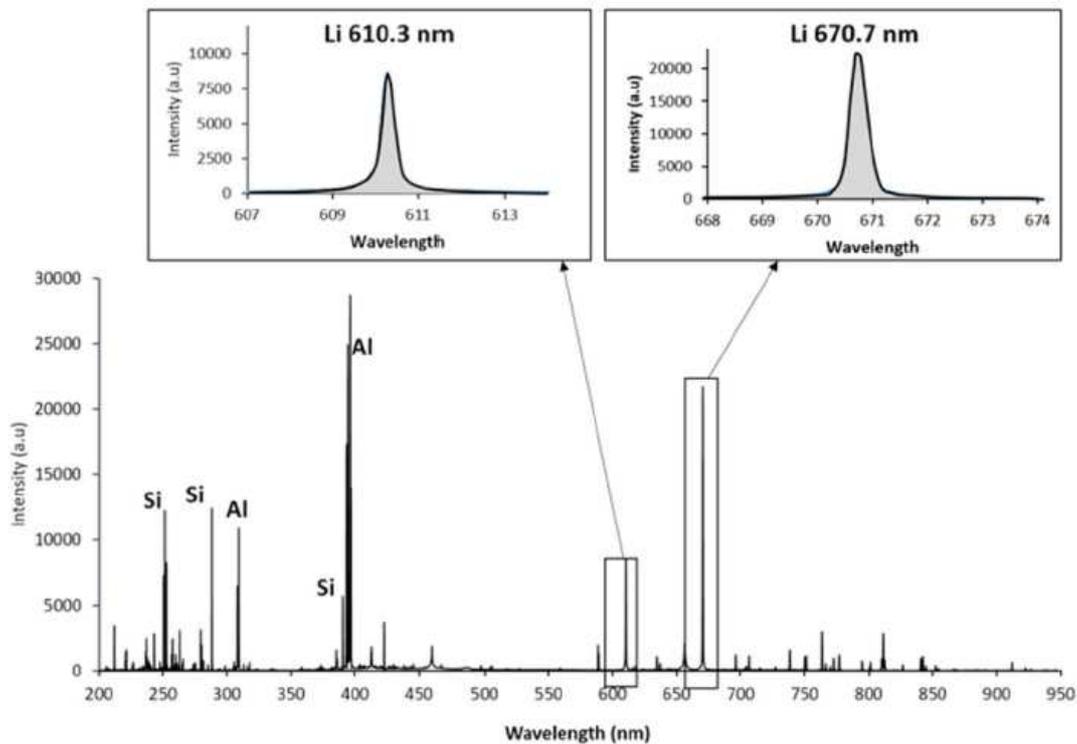


Figure 18 : raies d'émission utiles du Li en LIBS pour les principaux minéraux porteurs de Li. (Fabre et al., 2022)

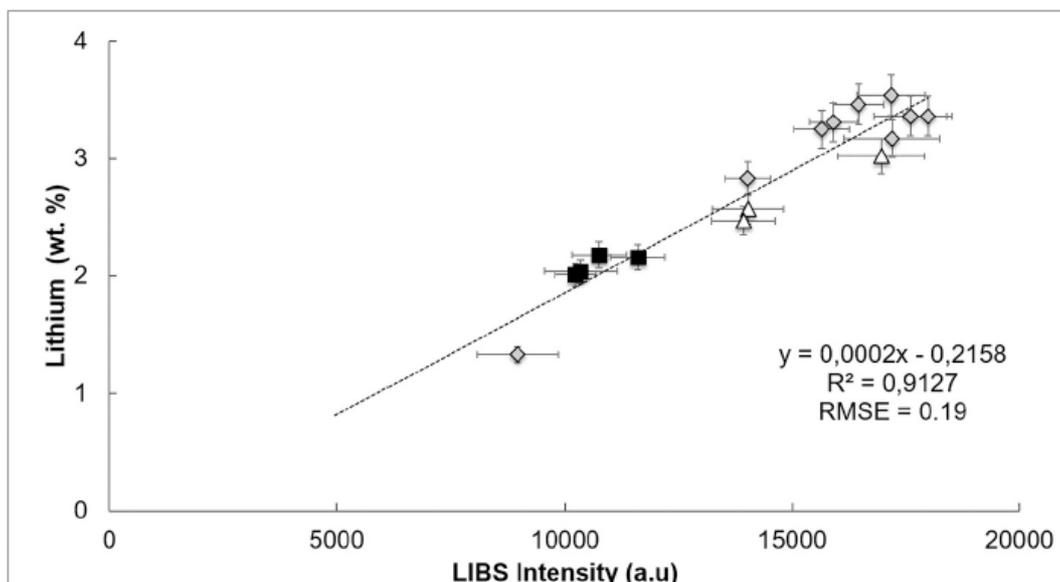


Figure 19 : courbe de calibrage du lithium construite à partir de lépidolites (triangles), spodumènes (losanges) et pétalites (carrés). (Fabre et al., 2022)

Les techniques élémentaires permettent maintenant dans leur version portable d'accéder à tous les éléments du tableau périodique. La pXRF est quantitative et la pLIBS peut être rendue quantitative si un travail de méthodologie est mené en amont des mesures. Pour l'instant, chaque changement de contexte géologique doit au minimum voir une vérification des résultats obtenus en pLIBS. L'ablation laser étant très sensible à la nature de l'échantillon (taille des cristaux, degré d'altération,...) le transfert de la méthode est loin d'être immédiat. Sous réserve de ces vérifications, tous les éléments du tableau périodique peuvent être dosés. Il faut évidemment que l'élément ait une teneur supérieure à la limite de détection. La limite de détection doit être comprise non pas dans l'échantillon macroscopique mais au point d'analyse. Pour la pXRF, c'est donc la concentration moyenne de l'élément dans une zone de quelques millimètres de diamètre qui compte. Pour la pLIBS, la zone investiguée est de l'ordre de la centaine de micromètres. Pour les éléments habituellement très dilués à l'échelle macroscopique mais présentant une distribution très hétérogène, leurs teneurs peuvent être localement suffisamment élevées pour être détectables. Ça pourrait par exemple être le cas pour les éléments du groupe du platine présents en très faibles quantités dans les roches mais concentrés dans des alliages ou sulfures de très petites tailles et détectables avec un LIBS de laboratoire (Selmani et al., 2022).

2.4 Caractériser les solutions solides

Parfois, l'information d'intérêt n'est pas la géochimie élémentaire. La minéralogie est fréquemment le critère recherché. Quand la reconnaissance par les critères habituels : forme, cassure, clivages, éclat, transparence, dureté, densité, trait sur porcelaine, réaction à l'acide, couleur,... ne le permettent pas, les versions portables du Raman, du VNIR-SWIR ou de l'IR peuvent apporter la réponse manquante. Quand un minéral a une composition précise, les analyses XRF ou LIBS peuvent également permettre de trancher parmi les hypothèses. Un cas plus complexe se pose quand il s'agit de replacer un minéral au sein d'une solution solide, cette position dans l'espace chimique pouvant apporter des informations importantes. Par exemple, dans le cadre de l'exploration minière, reconnaître l'auréole d'altération quand elle existe augmente les chances de trouver la partie minéralisée par le simple fait que le volume de l'auréole peut être nettement supérieur à celui du gisement lui-même (Ridley, 2013). Cette enveloppe d'altération est le résultat des conditions de température, pression, composition du fluide, composition de la roche encaissante, ratio fluide/roche, perméabilité, cinétique des réactions, durée du système hydrothermal (Browne, 1978; Ridley, 2013). Le long du chemin fluide, les conditions évoluent et voient donc les minéraux formés évoluer eux aussi. On l'observe dans les systèmes hydrothermaux actuels (Yang et al., 2000) comme dans les systèmes fossiles. Le cas typique du gisement présentant de grandes enveloppes d'altération est le porphyre avec plusieurs zones plus ou moins concentriques, chacune caractérisée par des minéraux indicateurs (Rose and Burt, 1979; Tittley, 1982; Cooke et al., 2014). Parmi ces minéraux, les phyllosilicates dont les chlorites et les micas.

Ces deux familles de minéraux sont connues pour présenter un déplacement de leur bande d'absorption en VNIR-SWIR ou de la position du pic Raman en fonction de leur composition. Dans les gisements de type VMS par exemple, il a été observé des variations de rapport élémentaire, notamment du rapport K/Na, permettant de positionner les micas blancs entre le pôle phengitique et le pôle de la muscovite sodique en fonction de la proximité à la minéralisation (Large et al., 2001; Soltani Dehnavi et al., 2019). De manière similaire et autour des mêmes types de gisements, la teneur en Mg des chlorites entre les pôles ferrifères et manganifères semble augmenter depuis les zones distales vers les zones proximales des systèmes hydrothermaux ayant induit des altérations (Urabe, 1983; Luff et al., 1992; Lentz et al., 1997). Ces variations ne sont toutefois pas des invariants de ces gisements mais constituent néanmoins des données mesurables et accessibles avec des outils de terrain. La capacité à lier la composition des micas blancs et des chlorites à partir de leur signature spectrale en Raman ou VNIR-SWIR est

rapidement illustrée ci-dessous.

En Raman, la muscovite présente deux pics principaux dans la gamme spectrale allant de 300 à 1000 cm^{-1} (Figure 20). Ces deux pics sont liés d'une part à la translation (400 cm^{-1}) et d'autre part à la torsion (700 cm^{-1}) de la liaison O-Cation-O des tétraèdres (Šontevska et al., 2008; Singha and Singh, 2016) et leur position exacte dans le spectre varie en fonction du taux de substitution des Si par des Al dans le site tétraédrique (Tlili et al., 1989).

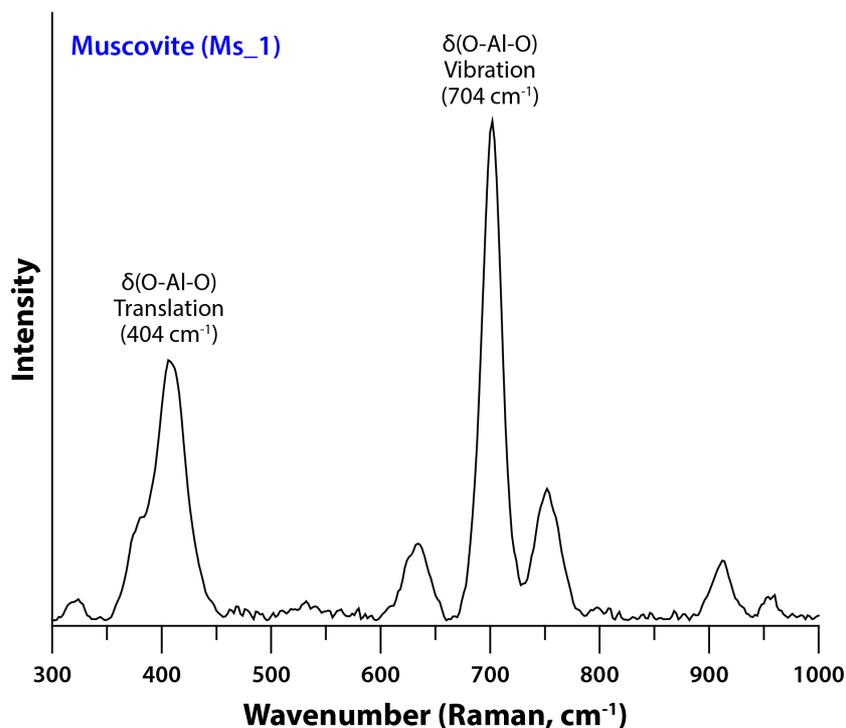


Figure 20 : spectre Raman d'une muscovite (Kim, 2022)

La Figure 21 montre que les chlorites de la littérature (Tlili et al., 1989; Li et al., 2011; Wang et al., 2015), de la base de données RRUF (Lafuente et al., 2015) et celles prises dans les collections du laboratoire s'alignent bien sur la droite de tendance représentant les substitutions de Tschermak (Figure 21A). Comme les deux pics Raman à 400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} voient leur position dépendre du contenu en Al dans les tétraèdres, on s'attend à retrouver une tendance visible en représentant la teneur en Al, total ou dans le site tétraédrique, en fonction de la position du pic Raman. Le pic à 700 cm^{-1} présente une grande dispersion des données autour d'une tendance légèrement décroissante (Figure 21B). A l'inverse, le pic à 400 cm^{-1} montre une forte corrélation entre teneur en Al et position du pic, que ce soit à partir de la stœchiométrie (Figure 21C) ou de la masse (Figure 21D).

Une illustration similaire est proposée juste après pour les chlorites analysées par VNIR-SWIR portable. La Figure 22 montre les deux bandes d'absorption caractéristiques de la chlorite à 2250nm (Fe-OH) et 2330 nm (Mg-OH). Ces bandes sont des harmoniques des étirements Fe-OH ou Mg-OH avec la libration des Al-OH (Cloutier et al., 2021). On voit sur la Figure 23 que la position de ces pics est corrélée au nombre de fer des minéraux.

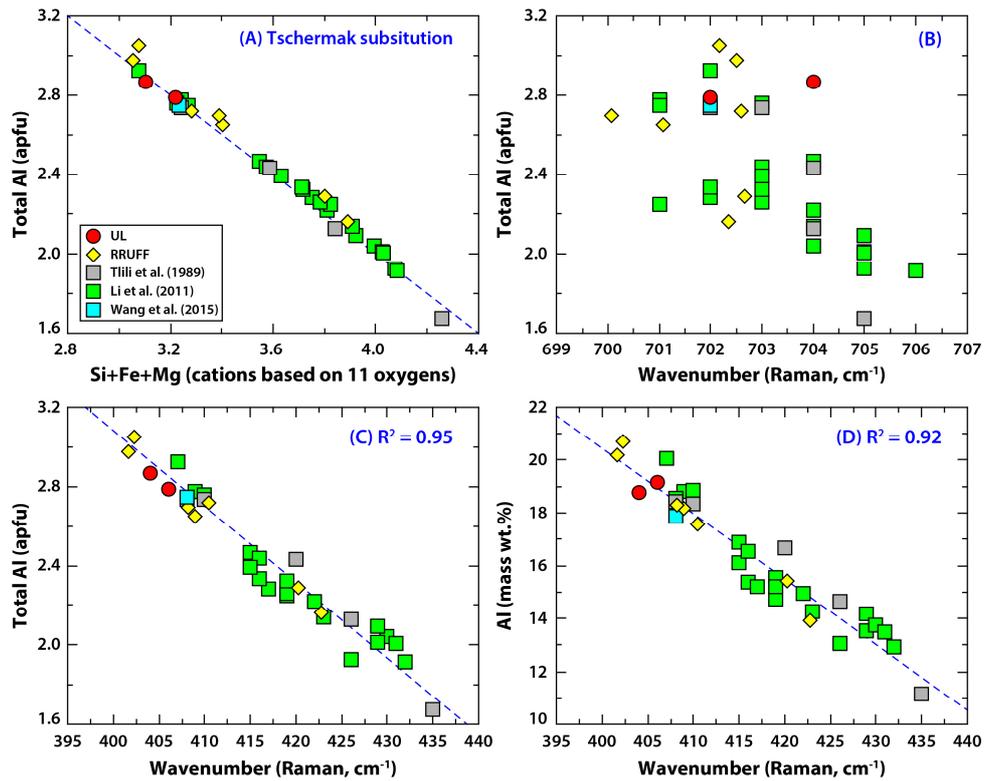


Figure 21 : déplacement Raman et teneur en aluminium dans les muscovites (Kim, 2022)

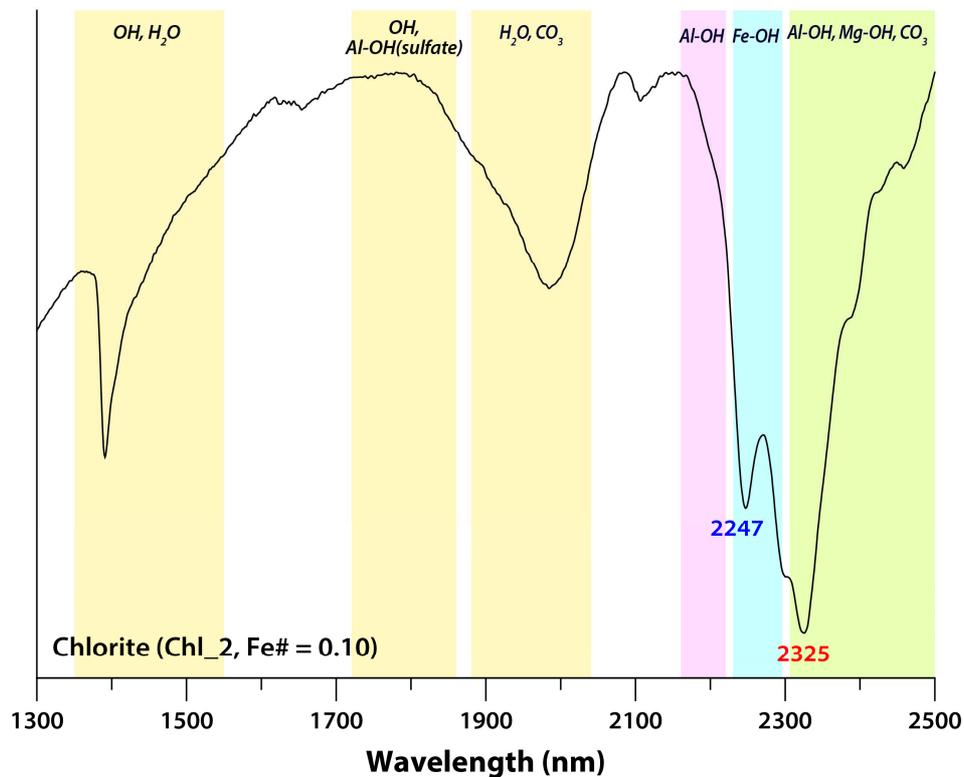


Figure 22 : spectre d'une chlorite en VNIR-SWIR (Kim, 2022)

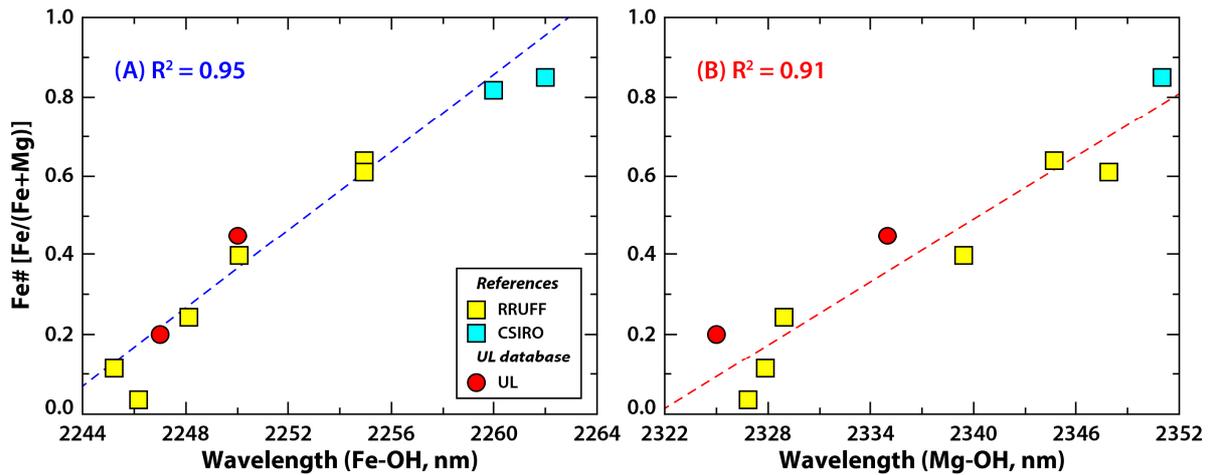


Figure 23 : corrélation entre position de la bande d'absorption en VNIR-SWIR et Fe# de la chlorite (Kim, 2022)

2.4.1 Reconnaissance des carbonates en XRF, Raman, IR et LIBS

La capacité des spectroscopies Raman et VNIR-SWIR à différencier les minéraux au sein de solutions solides a été mise à profit sur les carbonates. Le choix de ces minéraux a été fait sur plusieurs critères. D'une part un travail avait été commencé sur la pile sédimentaire du Bassin de Paris pour améliorer la caractérisation des roches avec outils portables pour se préparer à des demandes de carrières (projet Carnot ICEEL CHARACTER). D'autre part, une hésitation par le consortium du projet NEXT sur le choix de la cible en Espagne a créé un délai au début du doctorat de YongHwi Kim. Les carbonates étant ubiquistes, détectables en Raman (Rutt and Nicola, 1974; Rividi et al., 2010; Dufresne et al., 2018) et FTIR (Huang and Kerr, 1960), voire avec leurs versions portables (Jehlička et al., 2009) et potentiellement utilisables comme vecteurs vers la minéralisation (Velasco-Acebes et al., 2019), nous avons poursuivi sur ces minéraux. Cette partie est extraite de deux articles en accès libre qui peuvent être lus pour des informations plus détaillées sur ce qui suit (Figure 24)

La calcite est un minéral du groupe D_{3d} qui a six modes de vibration actifs en Raman (Rutt and Nicola, 1974). Quatre de ces pics sont observables avec le Raman portable utilisé dans cette étude : les modes de réseau en translation (T) et libration (L) à 154 et 279 cm^{-1} (Figure 25A) et les modes en-dehors du plan de déformation (ν_4) et d'élongation (ν_1) à 710 et 1083 cm^{-1} . Bien que peu intense, le mode T s'est avéré celui présentant la plus grande gamme de déplacement Raman en fonction de la composition des carbonates et celui où les groupes de carbonates étaient les mieux séparés les uns des autres. Quatre modes de vibration sont aussi observables en FTIR : élongation asymétrique (ν_2 , 1396 cm^{-1}), élongation symétrique (ν_1 , 1089 cm^{-1}), déformation asymétrique (ν_2 , 872 cm^{-1}) et déformation symétrique (ν_4 , 713 cm^{-1}) (White, 1974) ; Figure 25B). C'est la bande ν_4 qui s'est avérée produire la meilleure séparation des groupes de carbonates entre eux.



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices

Yonghwi Kim*, Marie-Camille Caumon, Odile Barres, Amadou Sall, Jean Cauzid

GeoRessources Laboratory – Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 191 (2022) 106397



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures

Yonghwi Kim*, Cécile Fabre, Jean Cauzid

GeoRessources Laboratory – Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France



Figure 24 : En-têtes des articles issus de la thèse de doctorat de YongHwi Kim (2022) sur la fusion des données acquises par outils spectroscopiques portables (projet H2020 NEXT)

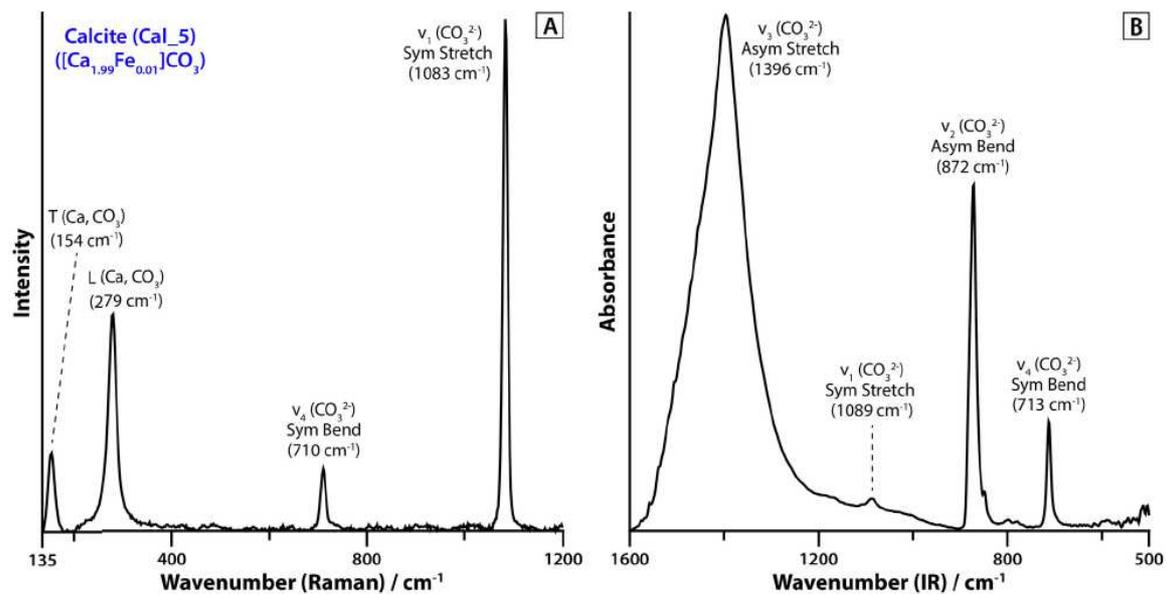


Figure 25 : Spectre de calcite en Raman (A) et en FTIR (B) (Kim et al., 2021)

Les échantillons de minéraux ont été préparés par porphyrisation, homogénéisation et une partie de la poudre a été pressée sous dix tonnes pour former des pastilles. La poudre a été utilisée en FTIR-ATR et les pastilles en Raman et XRF portable. Quelle que soit la combinaison de deux techniques parmi les trois, il est possible d'identifier un carbonate parmi les six suivants : calcite, dolomite, ankérite, magnésite, sidérite et rhodochrosite. Seule la limite entre dolomite et ankérite est difficile à tracer avec précision, les autres carbonates sont identifiés sans ambiguïté (Figure 26). La difficulté est de faire correspondre les zones analysées avec deux techniques différentes car les mesures se font sur poudre pour la FTIR-ATR, au contact de l'échantillon mais avec un faisceau de quelques micromètres en Raman et de quelques millimètres en XRF. En XRF, les sources d'erreur pour la quantification du Mg sont nombreuses et conduisent à de larges erreurs accompagnées d'une limite de détection assez médiocre.

La LIBS portable a donc été utilisée sur les mêmes échantillons et sur des mélanges de ces échantillons. Les quatre cations (Mg, Ca, Mn et Fe) permettant d'identifier les six carbonates principaux du groupe de la calcite sont aisément détectés en LIBS. Une partie de l'étude a consisté à sélectionner les bandes d'émission appropriées pour chaque élément. Ensuite, le travail a consisté à sélectionner les rapports élémentaires permettant de séparer ces minéraux dans l'espace des compositions chimiques. Le nombre de fer et le rapport Mg/Mn d'une part ou les rapports Fe/Ca et Mg/Mn d'autre part peuvent permettre de reconnaître chaque minéral, y compris ankérite et dolomite. L'avantage de ces rapports est qu'ils sont calculables très simplement à partir des données spectrales. Un test supplémentaire a été fait en procédant à des analyses en composantes principales sur la base : du signal spectral, des aires de pics brutes et des aires de pics nettes. Les différents carbonates sont bien groupés entre eux et loin des autres dans un graphique utilisant les deux premières composantes principales. Par ailleurs, les mélanges de carbonates se dispersent bien entre les pôles des échantillons qui ont été mélangés (Figure 27). La meilleure représentation est faite à partir des aires brutes des pics. Cette méthode, bien que nécessitant un peu de traitement des données, reste assez simple à mettre en œuvre vu qu'elle ne nécessite aucune normalisation des spectres.

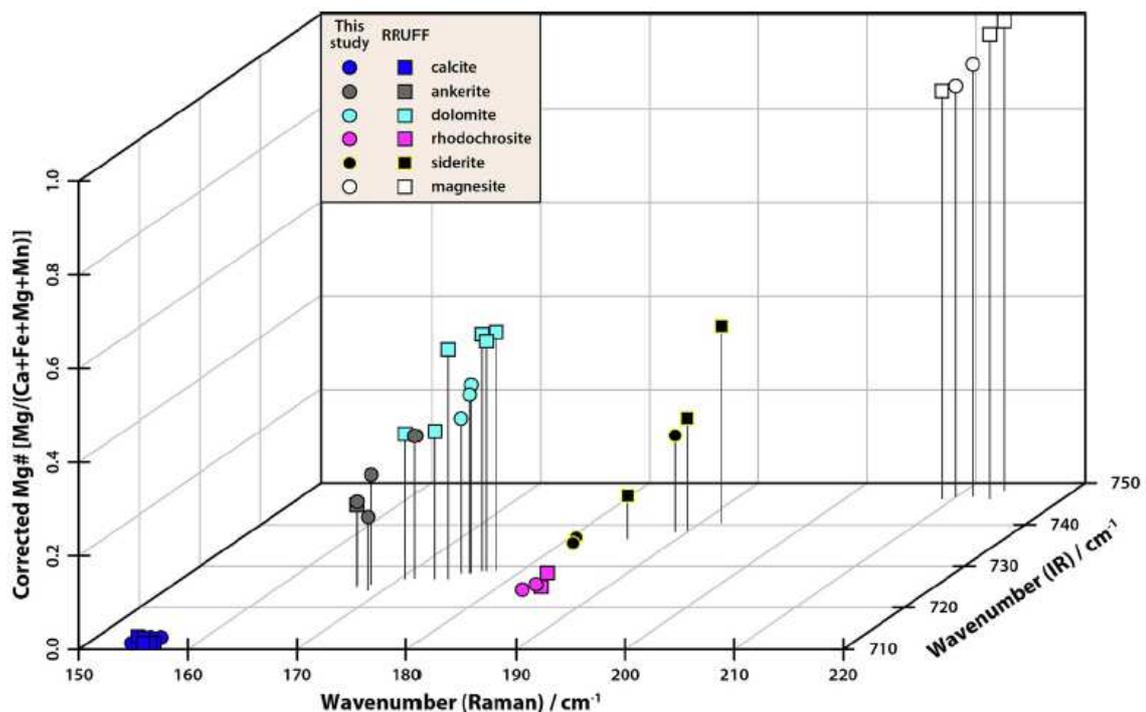


Figure 26 : Les principaux carbonates du groupe de la calcite peuvent être discriminés par la combinaison de deux des trois techniques Raman, FTIR et XRF (Kim et al., 2021)

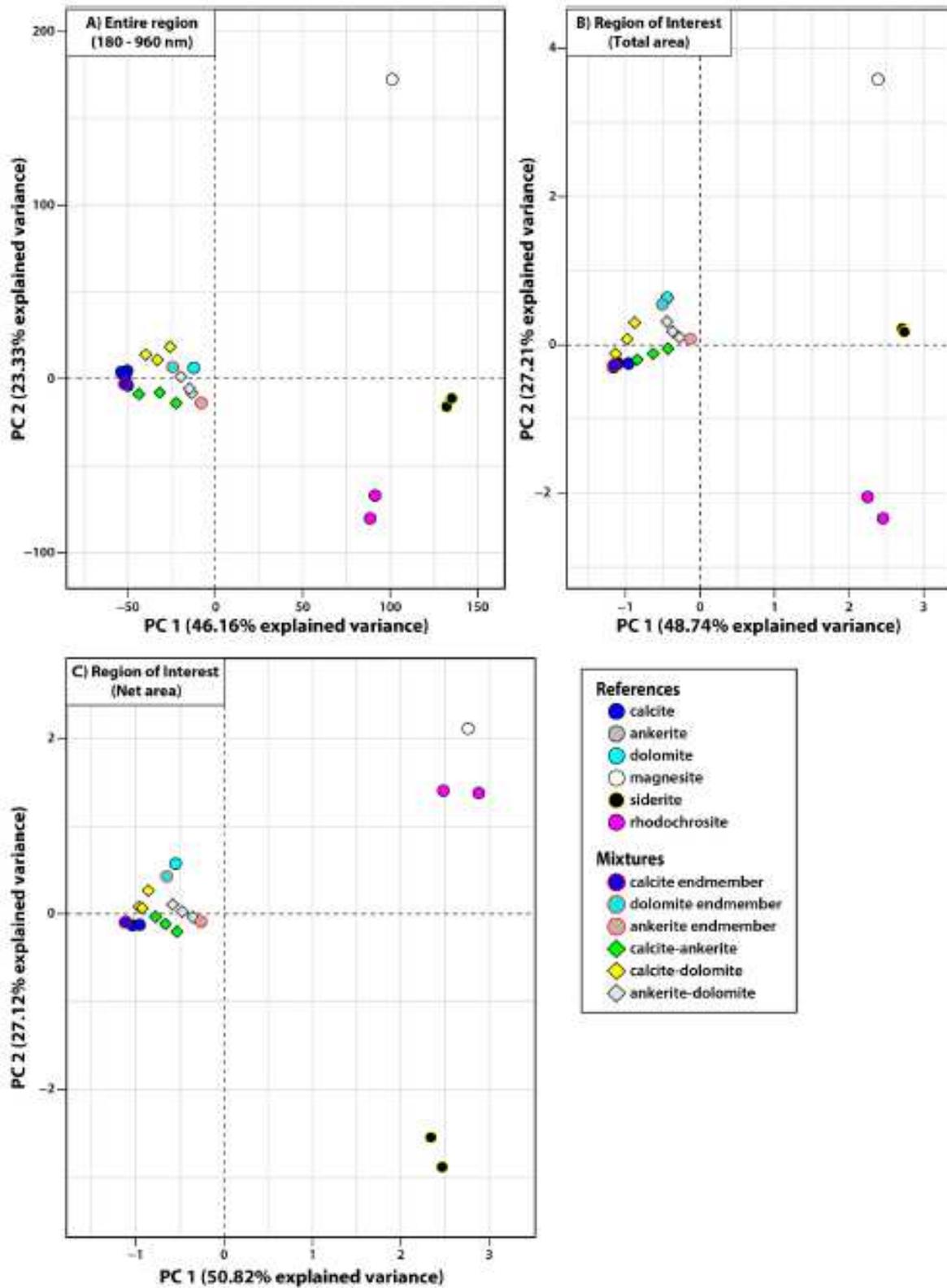


Figure 27 : Discrimination des carbonates et de mélanges de carbonates par analyse en composantes principales du spectre dans son ensemble (A), de l'aire totale sous le pic des régions correspondant aux signaux des principaux cations (Mg, Ca, Mn, Fe) (B) et de l'aire nette sous le pic des régions correspondant aux mêmes cations (C) (Kim et al., 2022)

2.4.2 Quantification des carbonates en Raman

Les carbonates ont un pic principal à 1080 cm^{-1} (allongement symétrique ν_1 du groupement CO_3^{2-} , cf Figure 25) qui est toujours sensiblement de la même taille. Il est donc possible de normaliser les spectres de carbonates entre eux. Chaque carbonate peut donc être caractérisé par une intensité obtenue dans une ROI du spectre. En adoptant une approche issue de la quantification XRF (§2.349), on peut mesurer le signal que provoque un carbonate dans les ROIs des autres carbonates. Cela permet de construire une matrice d'influence qui servira à ne conserver, dans chaque ROI, que le signal émis par le carbonate correspondant. Cette matrice peut être construite pour les pics Raman des vibrations L et T (Figure 25). Une fois que : i) le signal d'un carbonate a été nettoyé du signal interférant des autres carbonates et ii) les spectres ont été normalisés, le signal Raman devient quantitatif. Si on utilise pour construire cette matrice des carbonates les plus proches possibles de leur composition idéale, alors on peut utiliser le signal Raman comme outil quantitatif pour une évaluation de leur composition cationique. Le travail a été fait avec une partie des échantillons utilisés pour la reconnaissance des carbonates (§2.4.1). La Figure 28 montre la position dans le diagramme Ca-Mg-Fe des carbonates mesurés par pXRF calibrée au préalable par AAS (A) et par estimation à partir des données Raman (B).

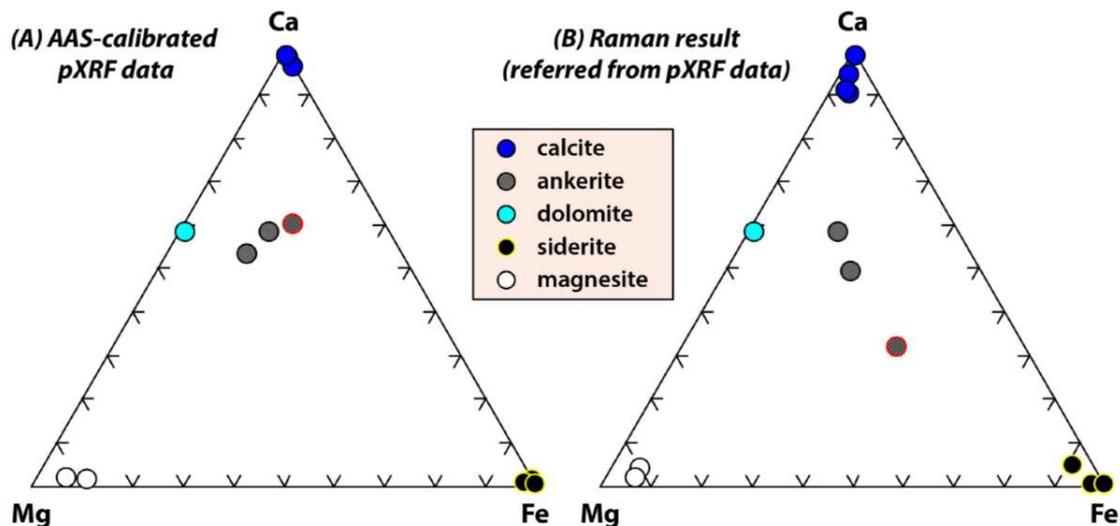


Figure 28 : position de carbonates dans le diagramme ternaire Ca-Fe-Mg à partir des données de pXRF recalibrées par mesures AAS et à partir des données Raman. La présence de quartz (204 cm^{-1}) qui présente un pic proche de celui de la magnésite, ou de rhodochrosite (187 cm^{-1}) dont le pic est proche de celui de la sidérite peuvent perturber le calcul à partir des données Raman. L'ankérite entourée en rouge dans le diagramme est affectée par la présence de quartz dans l'échantillon. Kim et al. (en préparation)

Il n'a pas été possible d'inclure la rhodochrosite dans ces diagrammes. L'interférence rhodochrosite-sidérite est trop importante par rapport à la qualité du signal et ne peut pas être correctement résolue. Les mesures sur la rhodochrosite se positionnent de manière aléatoire le long de l'axe Ca-Fe du fait de la surévaluation ou de la sous-évaluation du signal de sidérite.

Les mélanges de carbonates utilisés en LIBS (§2.4.1) ont également été analysés par Raman. Ces mélanges se positionnent correctement entre les minéraux qui ont été utilisés pour les fabriquer. La méthode permet donc non seulement de résoudre la composition d'un carbonate unique dans sa solution solide, mais également la composition d'un mélange binaire de carbonates. Les valeurs utilisées après extraction de l'intensité du pic Raman ont été simplement traitées dans une feuille Excel.

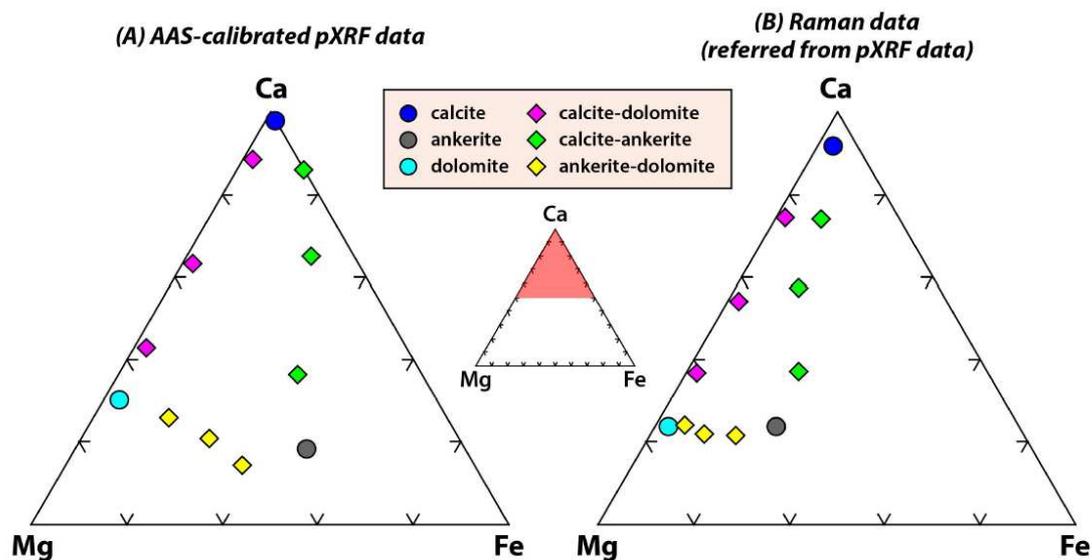


Figure 29 : Quantification de mélanges de carbonates à partir du signal Raman. Kim et al. (en préparation)

2.4.3 Minéraux lithinifères en VNIR-SWIR

Les carbonates peuvent aussi être mesurés en VNIR-SWIR mais leur signal est alors fréquemment masqué par celui des phyllosilicates lorsqu'il y en a dans l'échantillon. Dans le cadre du projet LIGHTS, en parallèle du travail sur la quantification du lithium dans les pegmatites du Portugal, un travail a été mené sur la reconnaissance des minéraux porteurs de lithium par VNIR-SWIR. Cette section est extraite d'un article sur la reconnaissance des minéraux lithinifères du district de Fregeneda-Almendra par VNIR-SWIR (Figure 30). Le contexte géologique a déjà été très brièvement décrit dans la partie 2.3.3. Il faut saluer le travail de João Silva, étudiant en Master arrivé de l'Université de Porto le 2 mars 2020 à GeoRessources pour utiliser notre VNIR-SWIR (livré le 3 mars) et qui a pu finir l'acquisition de l'essentiel de ses données avant le confinement du 13 mars 2020.

Article

Interpretation of the Reflectance Spectra of Lithium (Li) Minerals and Pegmatites: A Case Study for Mineralogical and Lithological Identification in the Fregeneda-Almendra Area

Joana Cardoso-Fernandes ^{1,2,*} , João Silva ¹, Mónica M. Perrotta ³ , Alexandre Lima ^{1,2} , Ana C. Teodoro ^{1,2} , Maria Anjos Ribeiro ^{1,2}, Filipa Dias ^{1,2} , Odile Barrès ⁴ , Jean Cauzid ⁴ and Encarnación Roda-Robles ⁵

Figure 30 : En-tête de l'article issu de la thèse de doctorat de Joana Cardoso-Fernandes (Cardoso-Fernandes et al., 2021b) sur la télédétection du lithium (projet ERAMIN2 LIGHTS).

L'objectif était de rassembler des données de référence en VNIR-SWIR sur le district de Fregeneda-Almendra à la fois sur les minéraux lithinifères et les roches porteuses de ces minéraux. La Figure 31 montre un exemple des données acquises. Les données sont décrites dans un article spécifique et disponibles au téléchargement (Cardoso-Fernandes et al., 2021a). Cette étude a permis de montrer

que les signatures de la pétalite et du spodumène ne peuvent pas être différenciées l'une de l'autre, leurs signatures spectrales étant masquées par celle des minéraux d'altération. Leur signature spectrale reste cependant suffisamment contrastée par rapport à celle des granodiorites, et encore plus des gneiss, pour espérer différencier, en télédétection satellitaire, les roches ayant un potentiel Li élevé de celles ayant un potentiel Li faible. Il faut toutefois avoir la bande à 2200nm, disponible sur ASTER et PRISMA mais pas sur Sentinel2 ou OLI.

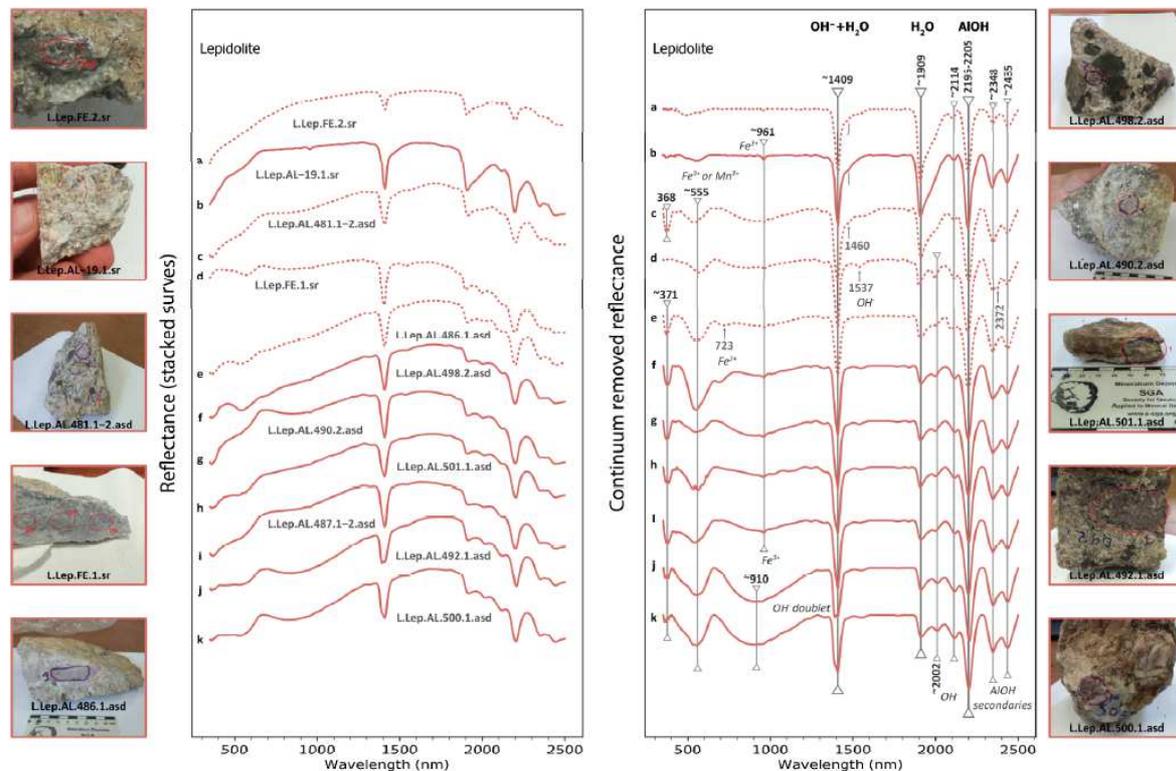


Figure 31 : spectres VNIR-SWIR bruts (gauche) et corrigés par quotient de Hull (droite) de pétalites du Portugal (Cardoso-Fernandes et al., 2021b)

Cette banque de spectres et leur interprétation est utile à deux niveaux dans le déroulement des opérations telles que proposées par le projet LIGHTS. Elle sert d'abord à l'identification pixel par pixel de la minéralogie lors de l'imagerie par drone (surfaces horizontales) ou trépieds (surfaces verticales) pour établir des cartes minéralogiques du sol. Une fois les cartes établies, les zones les plus favorables peuvent être vérifiées au sol par pVNIR-SWIR pour identifier les minéraux porteurs de Li. Cette vérification se fait par comparaison avec la banque de spectres. La vérification par pLIBS est faite ensuite pour quantifier la teneur en Li. Les cartes minéralogiques validées au sol servent à l'établissement des cartes de potentiel Li.

2.5 Cartographeur sur le terrain : les métaux critiques de Grèce

Une fois qu'il est possible d'extraire des informations élémentaires ou minéralogiques des échantillons à partir des outils de terrain, il faut se poser la question des conditions pratiques de mise en œuvre de ces techniques pour les utiliser sur des cas réels. Le groupe « outils portables » souhaite être un groupe support à la recherche des équipes du laboratoire. Il s'agit donc de créer les méthodologies nécessaires à l'utilisation de ces outils pour alimenter les actions de recherche sur leurs contextes géologiques. Les obstacles à l'utilisation des outils ne se limitent pas à la méthodologie d'acquisition ou de traitement des

données. Les problèmes de logistique, de préparation d'échantillon et de représentation spatiale des données se posent avec tout autant d'acuité. Un programme mixant enseignement et recherche a été monté pour se confronter à ces problèmes et monter en compétences sur leur résolution. Ce programme se focalise sur le nord-est de la Grèce et sur ses gisements de type porphyres et épithermaux. Il rassemble quatre universités : Lorraine, Athènes, Thessalonique et Erlangen. Il y a quatre doctorats en cours dont un à Nancy focalisé sur l'utilisation des outils portatifs pour la cartographie multi-échelle des éléments critiques financé par le dispositif Lorraine Université d'Excellence (projet GREeCE). En parallèle des actions de recherche, un programme de formation par la recherche ERASMUS+ (projet ARTeMIS) niveau Master est dédié à l'acquisition des données géochimiques avec outils portatifs via des cours en salles à Nancy et deux semaines de terrain pour la mise en pratique. Ces deux projets font suite à deux projets de Master2 financés par le LabEx R21 sur les outils portables appliqués d'une part à la détection des éléments critiques dans les veines minéralisées (Y. Goeury) et d'autre part sur la reconnaissance des altérations par outils portables (M. Fischer) sur des échantillons prélevés lors de missions précédentes dans la province du Rhodope.

Cette province consiste en quatre complexes à noyaux métamorphiques qui forment le Massif du Rhodope entourés par la ceinture du Rhodope, une ceinture d'unités sédimentaires et volcano-sédimentaires faiblement métamorphisées. C'est une partie de la chaîne des Hellenides qui résulte de la collision entre les continents africain et eurasiatique. En Grèce, l'orogène correspond à l'accrétion de trois blocs continentaux (Adria, Pelagonia et Rhodopia) pendant la subduction Hellenique (Dewey et al., 1973; Ring et al., 2010) qui a vu d'abord une étape de compression démarrant au Jurassique Supérieur avec un pic au Crétacé Moyen, suivi par une extension due au retrait du panneau plongeant (Jolivet and Brun, 2010; Jolivet et al., 2013). Il en a résulté un grand volume de magmas d'arc et post-collisionnels insérés dans la croûte amincie du Rhodope (Oligocène à Miocène Inférieur) jusqu'aux Cyclades (Miocène Moyen à Pliocène). Le magmatisme varie de séries calc-alkalines à shoshonitiques en passant par du calc-alkalin à tendance potassique. Il est caractérisé par de grandes coulées de laves et pyroclastiques andésitiques à rhyolitiques et la présence de plutons de compositions équivalentes. Le magmatisme est associé à de nombreux systèmes de type porphyres-épithermaux. Ils montrent des altérations qui couvrent la totalité des types habituellement retrouvés dans ces contextes : potassique, sodicalcique, propylitique séricitique, argileuse, argileuse avancée, adulaire et siliceuse (Voudouris et al., 2019).

2.5.1 Les altérations des systèmes porphyres-épithermaux en Grèce

Les altérations ont été étudiées de deux manières. La première a consisté à vérifier avec notre pVNIR-SWIR que la minéralogie détectée correspondait bien à celle donnée dans la littérature. Cela a permis de valider la possibilité d'utiliser notre appareil sur ce contexte précis. Chaque zone d'altération peut être caractérisée par un ou plusieurs minéraux identifiables par VNIR-SWIR (Figure 32). La reconnaissance de la zone d'altération potassique est plus difficile car seule la biotite est diagnostique, sans pouvoir toutefois assurer au moment de la mesure sur le terrain que cette biotite est bien formée par un processus d'altération hydrothermale et pas héritée de la roche saine.

Les résultats montrent que dans l'ensemble, le pVNIR-SWIR seul permet de retrouver non seulement les altérations mais également les surimpressions et télescopages d'altérations qui peuvent se produire dans ces contextes (Figure 33). Les altérations non retrouvées par pVNIR-SWIR sont les silicifications d'une part, la limite est ici technique puisque le quartz et la silice ne présentent pas de bande d'absorption dans ce domaine spectral, et d'autre part l'altération propylitique de Kassiteres, ce qui peut être le résultat d'une lacune d'échantillonnage. Dans ce contexte géologique, les échantillons sont majoritairement le résultat de plusieurs altérations hydrothermales successives.

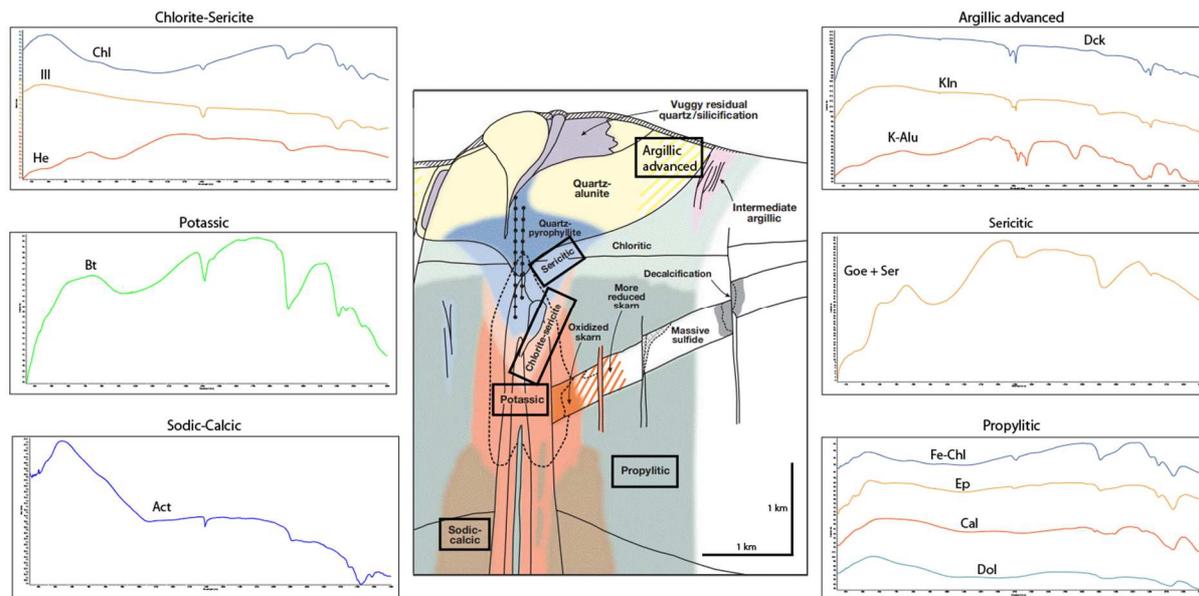


Figure 32 : Schéma de zonation des altérations pour des gisements porphyriques à Cu (Sillitoe, 2010) avec les spectres VNIR-SWIR des minéraux clés. Chl :Chlorite ; Ill :illite ; He :Hématite ; Bt :Biotite ; Act :Actinote ; Dck :Dickite ; Kln :Kaolinite ; K-Alu :Alunite potassique ; Goe :Goethite ; Ser :Sericite ; Ep :Epidote ; Cal :Calcite ; Dol :Dolomite. Figure de Fischer (2022).

	Sodic-calcic	Potassic (K-silicate)	Propylitic	Chlorite-sericite	Sericitic	Advanced argillic	Silicification	Bibliographie
Saint-Barbara								Marchev <i>et al.</i> , 2005 Ortelli <i>et al.</i> , 2009 Voudouris <i>et al.</i> , 2006 Voudouris <i>et al.</i> , 2015
Konos Hill								Arikas <i>et al.</i> , 1998 Marchev <i>et al.</i> , 2005 Mavrogonatos <i>et al.</i> , 2018 Ortelli <i>et al.</i> , 2009 Voudouris <i>et al.</i> , 2006 Voudouris <i>et al.</i> , 2015
Kassiteris								Arikas <i>et al.</i> , 1998 Ortelli <i>et al.</i> , 2009 Voudouris <i>et al.</i> , 2003 Voudouris <i>et al.</i> , 2006 Voudouris <i>et al.</i> , 2015 Voudouris <i>et al.</i> , 2018a
Saint-Philippos								Marchev <i>et al.</i> , 2005 Voudouris <i>et al.</i> , 2003 Voudouris <i>et al.</i> , 2006 Voudouris <i>et al.</i> , 2019
Maronia								Arikas <i>et al.</i> , 1998 Melfos <i>et al.</i> , 2020 Voudouris <i>et al.</i> , 2013 Voudouris <i>et al.</i> , 2015 Schaarschmidt <i>et al.</i> , 2021
Pefka								Arikas <i>et al.</i> , 1998 Michael <i>et al.</i> , 2004 Voudouris <i>et al.</i> , 2015 Voudouris <i>et al.</i> , 2021
Myli Esymi								Arikas <i>et al.</i> , 1998 Voudouris <i>et al.</i> , 2003 Voudouris <i>et al.</i> , 2013 Voudouris <i>et al.</i> , 2015

Figure 33 : Compilation bibliographique et au VNIR-SWIR des différentes zones d'altérations présentes sur les prospectes de l'étude. Bande noire : Visualisé au VNIR-SWIR et dans la bibliographie ; Bande rouge : Lu dans la bibliographie mais pas au VNIR-SWIR ; Bande verte : vu au VNIR-SWIR mais pas dans la bibliographie. Bandes orange: Silicification; Bande Bleue: télescopeage; Bande rose: surimpression (Fischer, 2022)

Les mêmes échantillons ont été analysés par XRD dans le cadre d'une collaboration (Malvern Panalytical, S. Makvandi) et regroupés grâce à une matrice de corrélation puis ordonnés par classification hiérarchique ascendante (Figure 34). Les groupes ainsi créés ne sont pas parfaitement homogènes à ceux obtenus par pVNIR-SWIR.

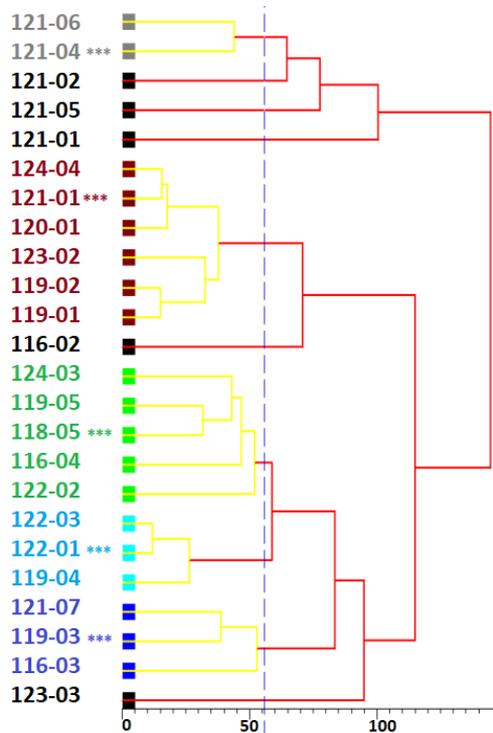


Figure 34 : classification hiérarchique des 24 échantillons après regroupement sur la base d'une matrice de corrélation. Chaque couleur représente un groupe distinct. Les échantillons en noir sont ceux n'appartenant à aucun groupe. Le diffractogramme le plus représentatif de chaque groupe est marqué par ***

Si les analyses en pVNIR-SWIR recoupaient assez bien les observations en lame mince, on trouve des différences importantes dans la classification des échantillons par XRD par rapport aux observations pétrographiques. Le travail est toujours en cours pour expliquer ces différences mais deux hypothèses sont étudiées. D'une part un observateur en microscopie optique classera les roches en tenant compte de manière volontairement non quantitative de la présence des minéraux indicateurs. D'autre part le signal en XRD est très riche et inclut toutes les phases cristallisées, notamment le quartz, les feldspaths et les sulfures, tous indétectables en pVNIR-SWIR.

2.5.2 Les métaux critiques des veines minéralisées

Reconnaître les altérations permet de se positionner dans l'espace par rapport aux plutons et donc d'orienter les actions pour échantillonner les parties les plus favorables pour la présence d'éléments d'intérêt. Les gisements de type porphyres-épithermaux, largement décrits dans les contextes des ceintures Pacifique et Téthysienne (Sillitoe, 2010), sont des ressources majeures en Cu, Au, Mo et Ag. Outre ces métaux principaux, il est fréquent de voir des enrichissements en métaux plus rares qui ne forment pas de phases propres mais ont tendance à se substituer à un élément majeur dans un minéral plus commun. Des teneurs exceptionnelles en métaux critiques ont été relevées dans les gisements du nord-est de la Grèce, notamment en Re et In ; en substitution dans la molybdénite avec des inclusions de minéraux rares tels que la rheniite (ReS₂) et la roquesite (CuInS₂). Ont aussi été observés du Te (natif et tellurures), du Se (en substitution dans galène-clausthalite et enargite), du Bi (bismuthinite et tennantite), du Sb (tétraédrite mais aussi présence de stibine), du Sn (grande variété de sulfosels de Cu) ainsi que du Ge et du Ga (de l'ordre de 2000 ppm dans la wurtzite et la sphalérite). (Voudouris et al., 2009, 2013, 2019, 2022).

Ces éléments sont tous détectables avec la pXRF mais ne sont pas tous intégrés au programme des appareils portables. C'est-à-dire qu'un signal est enregistré dans le spectre mais n'est pas interprété correctement si cet élément n'a pas été inclus dans la liste des éléments à doser. C'est le cas avec notre SciAps X250 pour le Re. Le spectre sorti de l'appareil fait clairement ressortir le signal des raies L du Re (Figure 35) mais l'appareil interprète ce signal comme du Zn puisqu'il y a interférence entre les raies K α du Zn (inclus dans le programme de quantification) et L α du Re (non-inclus dans le programme de quantification).

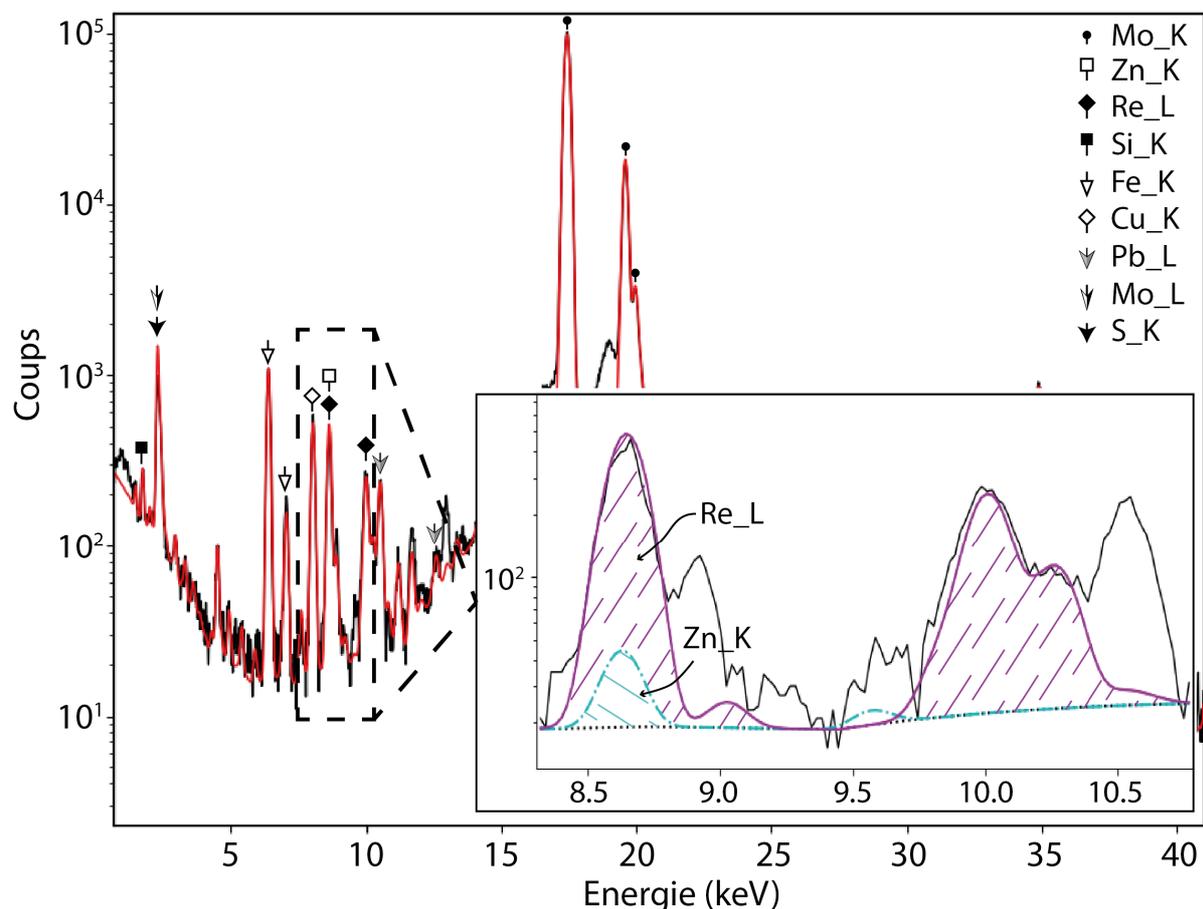


Figure 35 : spectre obtenu sur une veine de quartz à molybdénite du porphyre de Maronia, Grèce. La décomposition du spectre montre que le signal à 8,6 keV correspond à l'émission L du Re et pas à l'émission K du Zn (Thèse M. Jatteau).

Si l'on peut être sûr de l'absence de porteurs de Zn au point d'analyse, alors il devient possible d'utiliser cette interférence pour détecter le Re dans les échantillons en suivant les valeurs obtenues pour le Zn avec le pXRF. Sans calibrage spécifique, cette valeur sera qualitative, le coefficient de proportionnalité entre signal et la concentration n'étant pas identique pour la raie K α du Zn et la raie L α du Re. En décomposant le spectre, il est possible de séparer le signal du Zn de celui du Re, même en cas de présence des deux éléments. Le travail consiste maintenant à tenter de quantifier le Re présent dans la molybdénite. Cela comporte plusieurs difficultés. D'abord, le pXRF quantifie les éléments dans la zone d'analyse, soit un cercle de 4mm de diamètre pour le pXRF SciAps X-250. Or, la molybdénite ne représente qu'une partie de la zone analysée. Par ailleurs, le signal du Mo ne peut pas être utilisé directement pour connaître la proportion de molybdénite dans la zone d'analyse et en déduire la teneur en Re car le Re se substitue au Mo dans la structure de la molybdénite (Terada et al., 1971).

Dans un graphique Re en fonction de Mo, sous réserve que la totalité du Re soit en substitution du Mo dans la molybdénite, la teneur en Re de la molybdénite sera représentée par la pente d'une droite (Figure 36). Pour un calcul en fonction de la teneur en molybdénite, ce sont des courbes qui donneront la teneur en Re car Re et Mo occupent le même site cristallographique au sein du minéral.

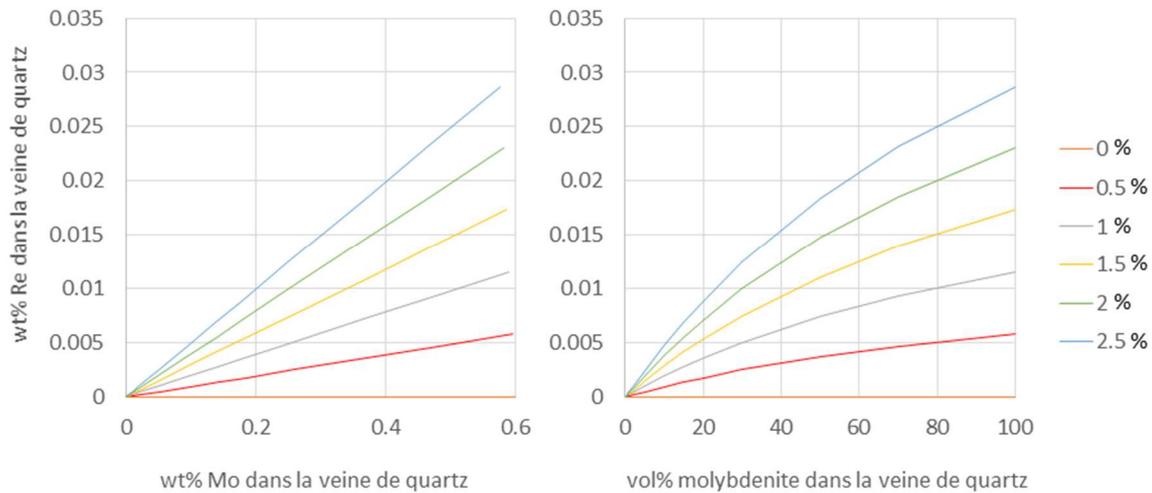


Figure 36 : pourcentage de Re dans une veine de quartz en fonction du pourcentage de Mo dans la même veine (gauche) et en fonction du pourcentage de molybdénite dans la même veine (droite). Les différentes courbes représentent le pourcentage de substitution atomique de Mo par Re.

Pour parvenir à utiliser ces abaques à partir de mesures pXRF, il faut pouvoir recalculer les concentrations de Re dans l'échantillon. Cela suppose d'utiliser la librairie pxrf, ce qui est à ce jour faisable avec le Niton XI3t Gold+ mais pas encore avec le SciAps X-250 pour lequel les spectres d'émission ne sont pas encore connus (§2.3.2).

2.5.3 Les acquis non-scientifiques des projets GREeCE et ARTeMIS

Outre les résultats scientifiques brièvement présentés ci-dessus, ces actions de recherche et d'enseignement à l'étranger avec des outils portables nous ont confrontées à plusieurs problèmes logistiques :

- 1- **Les batteries au Li.** Le lithium est une matière dangereuse soumise à réglementation pour son transport. Toutes les batteries de nos appareils portables relèvent de la catégorie UN 3480 : « Piles ou batteries au lithium ionique seules ». Pour leur transport par avion ou par bateau, il existe une limite de 2 grammes (lithium métal) et de 100Wh (lithium-ion). Le transport doit se faire avec les batteries non-endommagées, déchargées et stockées sur le passager, jamais dans une soute. C'est le commandant de bord qui décide du nombre de batteries maximum qui peut être emporté, compétence souvent déléguée aux agents assurant le contrôle des bagages lors du transport par avion. Sur tous nos outils, deux ont des batteries qui dépassent cette limite : le VNIR-SWIR et le kit de préparation de terrain. Pour le second, il s'agit d'une gamme de batteries pour outils électroportatifs de la marque BOSCH, disponible dans toute l'union européenne et probablement ailleurs dans le monde. Par ailleurs, si nos batteries sont supérieures à la limite, le fabricant en propose de moins puissantes compatibles avec le transport par avion ou par bateau. Pour le VNIR-SWIR, la seule solution est le transport terrestre ou par avion-cargo. Pour le travail en Grèce, comme il s'agit d'actions récurrentes et pour éviter de transporter deux batteries pour chacun des appareils, il a été décidé de faire un envoi par colis spécial des dix batteries qui restent stockées à l'Université de Thessalonique pendant les trois ans du projet et au-delà si nécessaire.

- 2- **L'ergonomie du transport sur le terrain.** Les malles de transport pour les outils ne sont pas adaptées pour un déplacement sur le terrain. Elles sont destinées à la protection de l'équipement pendant les transports sur route, par avion ou par bateau. Pour l'utilisation sur le terrain, les fabricants proposent soit des étuis fixés à la cuisse de type étui de revolver, soit des sacs à dos souples. Si ces solutions résolvent le problème de l'ergonomie du transport, elles ne résolvent pas le problème de la protection de l'appareil. Une chute peut entraîner l'endommagement de l'équipement. Nous avons donc investi dans des harnais de sac à dos à fixer sur des caisses de transport de type Pelican (Figure 37).



Figure 37 : valise de transport avec harnais de type sac-à-dos de randonnée. Ici sur le prospect de Sapes, Grèce avec les étudiants de Nancy, Thessalonique, Athènes et Erlangen (projet ARTeMIS). Photo J. Cauzid

- 3- **La réglementation sur les rayonnements ionisants.** Les réglementations sur les rayonnements ionisants sont des réglementations nationales. Malgré des contacts pris auprès de l'Ambassade de France en Grèce, de l'Ambassade de la République Hellénique en France, auprès des Universités de Thessalonique et d'Athènes et de Hellas Gold, notre partenaire minier en Grèce, il n'a pas été possible d'obtenir une information claire sur la réglementation à suivre. La réponse donnée a été : « si l'appareil a la marque CE, alors il est utilisable en Grèce ». C'est vrai (conformité de l'appareil à la réglementation UE) mais probablement non-exclusif d'une réglementation spécifique. En attendant de trouver l'information, nous nous sommes basés sur la réglementation française qui oblige un utilisateur à suivre une sensibilisation à la radioprotection délivrée par une personne certifiée puis une formation à l'utilisation de l'outil. La sensibilisation à la radioprotection est obligatoire pour tous les étudiants de M1 STPE et pour les étudiants de M2 SMGE.
- 4- **La réglementation sur les lasers.** Il existe une norme européenne NF EN60825-1 "Sécurité des appareils à laser, classification des matériels, prescriptions et guide de l'utilisateur". Il est donc plus simple de transporter sur le territoire de l'UE des appareils fonctionnant avec un laser que des appareils émettant des rayonnements ionisants. Une formation « protection laser » est obligatoire pour tous les étudiants de M1 STPE et pour les étudiants de M2 SMGE.

Ces points, résolus avec plus ou moins de succès, sont des verrous pratiques importants à la mise en œuvre des outils par les collègues sur leurs terrains d'étude. La recherche n'est pas uniquement une série de questions scientifique, ce sont aussi les moyens pratiques d'y répondre et cela peut prendre un temps conséquent. Le projet ARTeMIS prévoit un livrable spécifique sur les points logistiques et réglementaires à résoudre pour l'utilisation des outils spectroscopiques de terrain.

2.6 Fusion de données

Que ce soit au laboratoire ou avec les outils de terrain, c'est la combinaison des techniques analytiques qui permet de caractériser complètement un échantillon. Une fois les données acquises, il est possible de les traiter séparément ou de tenter de réconcilier les informations qu'elles contiennent en les confrontant les unes aux autres. La réconciliation est un mot ancien en sciences qui tend à se raréfier suite à l'émergence de la fusion de données, thématique plus large mais aussi plus à la mode.

2.6.1 Description du problème à résoudre

Sur matériau sec et en faisant abstraction de la partie biologique d'une roche (hors tests coquilliers), les fractions massiques élémentaires d'une roche sont les moyennes des fractions massiques élémentaires des minéraux qu'elle contient pondérées par les fractions massiques des minéraux dans cette roche. Cela peut s'exprimer par le produit matriciel de la Figure 38.

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} C_R(E_1) \\ C_R(E_i) \\ C_R(E_k) \end{array} \right] \\ \\ d \end{array} = \begin{array}{c} \left[\begin{array}{ccc} C_{M^1}(E_1) & \dots & C_{M^l}(E_1) \\ C_{M^1}(E_i) & \dots & C_{M^l}(E_i) \\ C_{M^1}(E_k) & \dots & C_{M^l}(E_k) \end{array} \right] \\ \\ G \end{array} \times \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} C_R(M^1) \\ C_R(M^j) \\ C_R(M^l) \end{array} \right] \\ \\ m \end{array}$$

Figure 38 : produit matriciel montrant le lien entre la composition élémentaire de la roche (d), la composition élémentaire de chaque minéral de la roche (G) et la composition minérale de la roche (m). CR(Ei) est la concentration de l'élément i dans la roche. CMj(Ei) est la concentration de l'élément i dans le minéral j. CR(Mj) est la concentration du minéral j dans la roche (adapté de Wright and Doherty, 1970).

En règle générale, on peut connaître au moins une partie des fractions massiques élémentaires dans la roche soit par dissolution et analyse en voie humide (laboratoire), soit par analyse pXRF (terrain). Il est également possible de lister les espèces minérales présentes, par exemple par diffraction des rayons X (XRD) ou par microscopies optiques (laboratoire), ou encore par analyses pXDR, pRaman et pVNIR-SWIR (terrain). Il est beaucoup plus difficile d'obtenir des proportions minérales. Cela peut se faire par comptage de point ou analyse d'image en laboratoire ; ce n'est pas possible sur le terrain même si certains pXRD permettent d'avoir une approche minéralogique semi-quantitative. Beaucoup de minéraux ont une composition assez bien contrainte mais de nombreux autres font partie de solutions solides et, bien qu'ayant un nom unique, ont une composition variable. Il est donc généralement nécessaire de les analyser, par exemple par EPMA (laboratoire), pour la connaître. Les développements de la section précédente (§2.4) visent à rendre possible ce travail sur le terrain. Que l'on souhaite obtenir une minéralogie quantitative sur le terrain, ou que le travail de comptage de points ou d'analyse d'image s'avère difficile en laboratoire, la source d'erreur principale repose d'une part sur la composition élémentaire des solutions solides et d'autre part sur les proportions minéralogiques alors que la liste des minéraux présents et la composition élémentaire de la roche sont plus facilement accessibles. Il faut donc résoudre le produit matriciel de la Figure 38 qui est un problème mal posé car l'inconnue

principale est le vecteur m , situé dans le membre de droite de l'équation avec la matrice G . Résoudre la composition minéralogique d'un échantillon revient donc à un problème d'inversion de matrice.

Les problèmes d'inversion de matrice sont courants en géophysique. Ils sont généralement résolus en faisant des hypothèses raisonnables sur l'inconnue et sa distribution (Tarantola, 2005). Dans le cas d'un assemblage minéralogique, ces hypothèses ne peuvent pas être faites, surtout dans le cas d'une analyse portable. En effet, au point d'analyse pXRF (seule donnée quantitative), l'échantillonnage fait par le faisceau n'est pas représentatif de la composition de la roche. Comme à ce stade de l'analyse, la nature de la roche n'est pas connue avec un degré de certitude élevé, les proportions minérales au point d'analyse ne suivent aucune loi de probabilité formulable mathématiquement. Les solutions de la géophysique ne sont donc généralement pas applicables et le produit matriciel ne peut pas être inversé.

2.6.2 Méthodes disponibles

La question de la composition minéralogique est une question ancienne en Géosciences. Le Maître (1981) a proposé un code de calcul GENMIX en FORTRAN pour résoudre ce problème, méthodologie remise à jour par Hermann et Berry (2002) sur la base d'une feuille Excel (MINSQ). Une solution basée sur le langage Microsoft QuickBASIC, MODAN, a également été proposée (Paktunc, 1998). Toutes ces méthodes se basent sur une analyse donnant la composition élémentaire de l'échantillon, sur des compositions élémentaires des minéraux et sur la liste des minéraux. Elles peuvent également incorporer des contraintes sur la composition minéralogique, par exemple obtenue par XRD. Elles demandent toutes à ce que le nombre d'éléments soit supérieur ou égal au nombre de minéraux. Si le nombre d'éléments est supérieur à celui des minéraux, alors plusieurs solutions existent et la solution choisie est celle minimisant les carrés des différences entre la composition élémentaire mesurée et la composition élémentaire calculée avec les compositions des minéraux et les fractions minérales. Le cas réel est généralement :

- 1) un nombre de minéraux plus grand que le nombre d'éléments, en tout cas lorsqu'on s'intéresse aux minéraux mineurs portant les éléments en traces, ce qui est fréquemment le cas avec les gisements. Contraindre la proportion de chaque minéral à une valeur positive est utile pour avancer vers une solution réaliste dans ces conditions (Lamberg et al., 1997).
- 2) des compositions minérales mal contraintes.
- 3) une liste des minéraux incomplète.

Les exemples d'application sont nombreux (ex : Whiten, 2007; Lund et al., 2013). Des propositions ont également été faites en utilisant principalement la méthode de Rietveld (1969) pour quantifier directement le signal de XRD (Bish and Post, 1993). De nombreuses équipes conçoivent leur solution en interne selon les techniques dont ils disposent dans leur laboratoire (ex : Parian and Lamberg, 2013; Secchi et al., 2018). Une autre solution poursuivie est celle des images MEB dont les pixels sont automatiquement indexés en tant que minéraux selon les travaux pionniers du CSIRO (Miller et al., 1982) et maintenant commercialisées par les principaux constructeurs : QEMSCAN et MLA chez FEI, Mineralogic chez Zeiss, AZtecMineral chez Oxford, TIMA chez TESCAN, AMICS chez Bruker et Hitachi et MaipSCAN chez Rock Scientific. La solution disponible à GeoRessources est AMICS (§3.3.1)

2.6.3 Méthode choisie

Dans le cas où des erreurs sont présentes à la fois sur les compositions élémentaires des minéraux et sur la composition élémentaire de la roche, la seule solution pour produire une évaluation de l'ensemble des paramètres est une approche par simulation Monte Carlo (Press and Teukolsky, 1996). C'est la solution qui a été choisie dans le cadre du projet NEXT.

La Figure 39 montre avec un exemple très simple les principaux points de la simulation. C'est un mélange de deux minéraux de composition connue. La vraisemblance est calculée pour un nombre élevé de compositions possibles, elle est représentée dans la troisième dimension. Le mélange ayant la plus forte vraisemblance est choisi comme solution au calcul. Le programme interdit les valeurs négatives pour les proportions minérales autorise des compositions supérieures à 100% (limité à 120%) pour l'échantillon total. Dès que plus de deux minéraux sont à quantifier, le calcul est itératif avec un échantillonnage des points dans l'espace des compositions assez lâche suivi par des zooms successifs dans cet espace autour de la valeur ayant présenté la vraisemblance la plus forte à l'itération précédente. Cette approche itérative sert à réduire considérablement le nombre des compositions à tester.

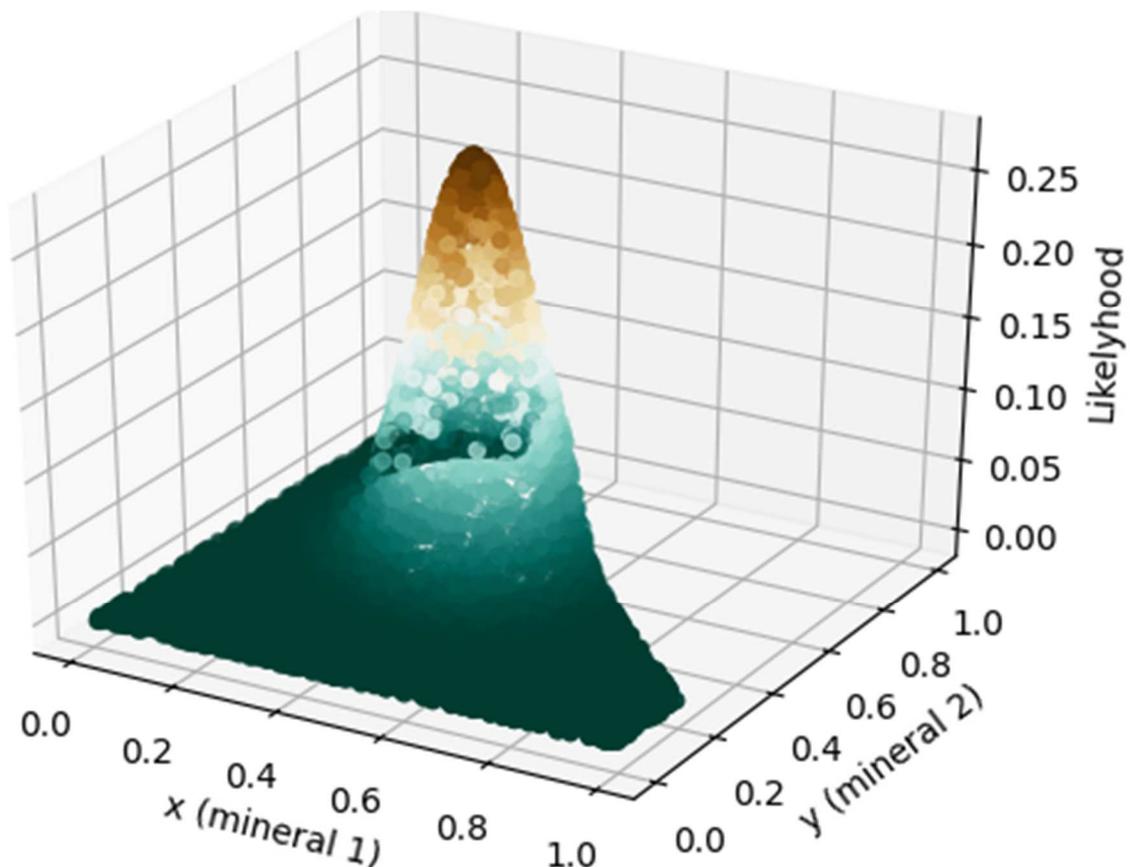


Figure 39 : Evolution de la vraisemblance en fonction de la composition utilisée pour un mélange de 38% de chlorite ferrifère et 62% d'orthoclase. Une erreur de 5% est associée aux concentrations élémentaires. Le maximum de vraisemblance est obtenu pour une composition minérale de 37,8% chlorite et 62,5% d'orthoclase (code produit par A. Aboutaj).

L'utilisation de ce code sur un échantillon réel est présenté plus loin (§2.8.3). Le programme est toujours en cours de construction. A ce jour il n'incorpore pas encore les erreurs sur les compositions élémentaires des minéraux, ce qui le rend a priori ni plus efficace ni moins efficace qu'une solution aux moindres carrés. La vérification de ce postulat est en cours, sur la base d'échantillons réels avec S. Kahou (postdoc LabEx R21, MINSQ, classification M4) et Y. Teitler (postdoc CREGU, MARCIA, moindre carrés codés en python, AMICS).

2.7 Dépasser les limites des développements précédents

Le projet NEXT a permis de montrer qu'il est possible de réconcilier les données élémentaires (XRF) avec les données minéralogiques (Raman & VNIR-SWIR). Pour cela, il faut : i) détecter l'ensemble des minéraux présents dans un échantillon, ii) quantifier au moins un élément chimique dans chaque minéral et iii) connaître la composition élémentaire de chaque minéral (§2.6 et 2.8.3). Cependant, sur la réconciliation de données issues des outils portables, l'utilisation de ces trois techniques a montré des limites :

- **la détection des éléments légers en XRF** est problématique, voire impossible pour les éléments plus légers que le Mg. Certains minéraux sont ainsi détectables en tant que minéraux mais indétectables via leurs éléments. Par exemple, la présence de graphite détectable en Raman ne peut être quantifiée car la XRF ne permet pas la détection du carbone.
- **l'inventaire des minéraux présents au point d'analyse** reste incomplet par VNIR-SWIR ou Raman. Le VNIR-SWIR permet d'analyser une surface représentative de l'échantillon rapidement mais l'interprétation des spectres acquis sur des mélanges reste extrêmement difficile à automatiser et il arrive fréquemment que seule la principale phase minérale active en infrarouge soit reconnue. À l'inverse, le signal Raman est plus riche dans le cas de mélanges et le faisceau Raman suffisamment petit pour n'analyser qu'un seul minéral, ce qui facilite l'interprétation mais le faisceau très petit et la durée de la mesure rendent improbable une mesure exhaustive des phases présentes dans l'échantillon.

L'utilisation des deux techniques en même temps ne permet pas de dépasser les limitations de chacune. Il faut donc chercher des alternatives à ces deux techniques.

2.7.1 Lister les minéraux au point d'analyse

Il est possible de tirer parti de la petite taille du faisceau LIBS, y compris en version portable (~50µm) et de la rapidité des analyses LIBS (10Hz en version portable). Il est alors possible d'acquérir des centaines de spectres en un temps qui correspond à la durée d'une analyse Raman ou VNIR-SWIR. Par ailleurs, le pLIBS est capable de faire des grilles de points sur l'échantillon. Une seule pression sur la gâchette permet de faire jusqu'à 36 points en quelques secondes. Chaque point est une analyse chimique et suivant le principe qu'un minéral est un assemblage d'éléments chimiques, il est possible alors de reconnaître les minéraux à conditions que leurs compositions soient suffisamment contrastées.

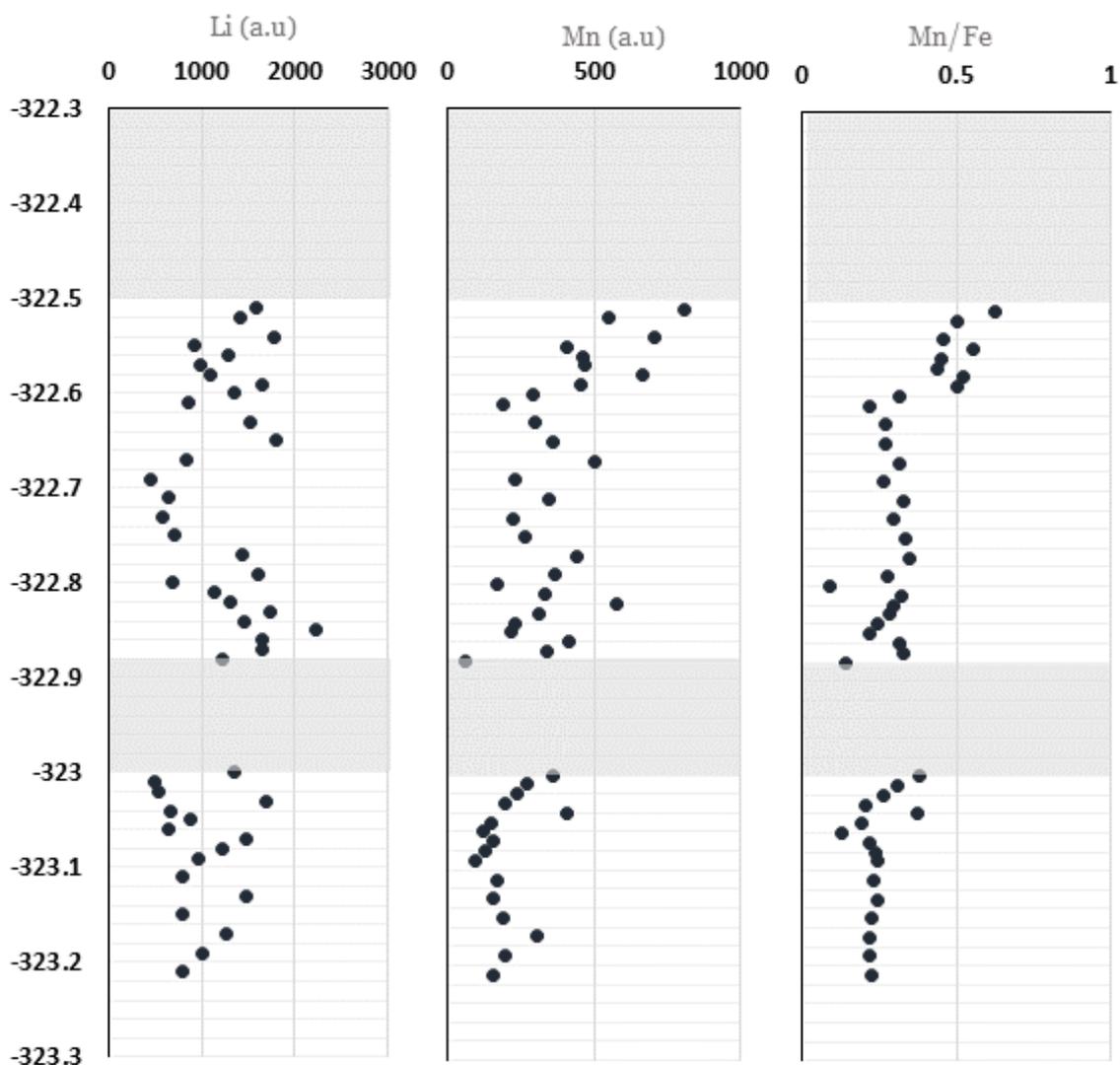
Ce travail a été fait –et est toujours poursuivi– par Naila Mezoued (NEXT, LabEx R21-IMERYYS) avec l'aide dans le cadre du projet NEXT de Ahmed Aboutaj. Le travail suit deux pistes parallèles. La première est l'utilisation d'un réseau de neurones entraîné et validé sur une base de données spectrales qui rassemble la totalité des minéraux d'intérêt dans un contexte particulier. La deuxième piste est l'utilisation d'un algorithme KNN. Le cas d'étude dans le projet NEXT était la mine à Sn-W de San Finx en Espagne (Garófano-Medina et al., 2021). 6224 spectres de référence ont été acquis sur 20 minéraux (quartz, muscovite, biotite, orthose, chlorite, illite, pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite, molybdénite, cassitérite, sphalérite, wolframite, rutile, hématite, ilménite, fluorapatite, fluorite, tourmaline). Les échantillons ont été trouvés dans les collections de Nancy (GeoRessources, Département des Géosciences, ENSG) et auprès de la mine de San Finx. Les minéraux ont été choisis en fonction de ce qui a pu être observé en microscopie optique, MEB et microsonde électronique. Les données d'entrée sont les valeurs d'intensité d'émission de 21 éléments (Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Mg, Mn, P, Li, Sr, Rb, Ba, Ti, Mo, Zn, S, Sn, W, Cu, As) et une raie d'émission moléculaire (CaF). À ces 22 données d'entrée est attachée une chaîne de caractère correspondant au nom du minéral. Deux tiers de ces spectres libellés ont été utilisés pour entraîner le réseau de neurones et l'algorithme KNN et un tiers pour les valider. Dans le cas de l'algorithme KNN, un seul plus proche voisin a été utilisé.

Ces deux algorithmes ont ensuite été utilisés pour classer 5990 analyses acquises sur la roche encaissante de veines à wolframite et cassitérite le long d'une carotte de forage de la mine de San Finx (Figure 40). Chaque point d'analyse a été étiqueté avec sa profondeur dans le forage, au centimètre près. Le réseau de neurones et l'algorithme KNN ont été appliqués sur ces données et seuls les points classés comme muscovite par les deux méthodes ont été conservés. Le choix des muscovites a été fait par le CSIC en charge au sein de NEXT de définir les vecteurs possible d'exploration pour ce site.



Figure 40 : prise de mesures pLIBS sur les carottes du gisement de San Finx, Espagne. Les mesures ont été prises à intervalles réguliers d'un centimètre en partant d'un contact veine minéralisée-roche encaissante. Les données ont été ensuite traitées pour qu'à chaque point d'analyse soit associé un minéral (projet NEXT). Photo J. Cauzid

La Figure 41 montre les résultats des signaux élémentaires obtenus dans les muscovites. Le signal doit être proportionnel à la quantité de l'élément puisque la matrice est la même pour tous les points. On voit sur cette figure que le signal de Li (le signal visé en début d'étude) ne change pas avec la distance à la veine. On remarque par contre que les veines les plus importantes ont un effet sur le rapport Mn/Fe des muscovites. La zone d'influence de la veine d'étend sur seulement quelques centimètres, c'est malheureusement trop faible pour pouvoir servir de vecteur d'exploration dans ce contexte mais cela valide la méthode.



Veine à cassitérite, wolframite, molybdénite, chalcopyrite

Figure 41 : variation du signal (unité arbitraire) des éléments dans les muscovites en fonction de leur position dans la carotte. En grisé : les veines de quartz minéralisées principalement en cassitérite et wolframite avec de la molybdénite et de la chalcopyrite en minéraux accessoires.

Cette étude préliminaire dans le projet NEXT a montré que la LIBS peut être interprétée en termes minéralogiques à condition de disposer d'un jeu de données d'apprentissage pour un réseau de neurones artificiels ou un autre algorithme de classification. Ainsi, la LIBS peut compléter les informations minéralogiques données par le Raman et le VNIR-SWIR, point qui a initialement motivé ce développement.

Par ailleurs, une fois ce tri fait, cela permet de suivre la teneur d'un élément particulier dans un minéral particulier, sans contrainte au moment de la prise de mesure : elle est faite en aveugle puisque les minéraux sont reconnus a posteriori et la préparation est minimale. La validation de cette méthode dans d'autres contextes rendrait accessible le suivi in-situ de nouveaux paramètres chimiques, les variations de compositions minérales au sein de solutions solides étant un paramètre utile dans de nombreux contextes pour la recherche académique comme pour l'exploration minière. C'est en cours sur le cas du granite de Beauvoir.

L'avantage de cette méthode, et particulièrement sur les phyllosilicates, est que plusieurs générations peuvent coexister au sein d'une roche, chacune témoin d'un événement hydrothermal particulier. L'utilisation du VNIR-SWIR peut être difficile car plusieurs générations peuvent être présentes dans la surface d'analyse du VNIR-SWIR avec des superpositions de signaux (Alva-Jimenez et al., 2020). Il n'est alors pas possible de tirer l'information de composition chimique sur la base de ce signal particulier. Il faut donc pouvoir descendre à l'échelle des minéraux individuels pour mener une interprétation de leur composition élémentaire. Cette méthode mériterait d'être essayée sur d'autres types de minéraux et d'autres contextes, par exemple la signature chimique des épidotes. Leurs variations chimiques permettent de déduire leur position dans l'enveloppe d'altération et donc la direction pour se rapprocher de l'intrusion (Baker et al., 2020; Cooke et al., 2020; Wilkinson et al., 2020). Cela pourrait se faire sur les gisements de Grèce.

2.7.2 Dosage des éléments légers

Le projet LIGHTS a permis de travailler sur la réalisation de courbes de calibrage de la concentration en lithium par LIBS portable (§2.3.3). Ce travail peut être étendu aux autres éléments légers indétectables en XRF. Ce serait indispensable notamment pour le carbone par exemple dans le contexte d'Elvira (NEXT) où du graphite a été détecté en Raman. Je ne suis pas l'expert LIBS du laboratoire, c'est Cécile Fabre qui développe ces aspects et avec qui je me coordonne pour qu'ils soient intégrés dans la fusion des données.

Le dosage des éléments légers par outils portables se fait déjà, c'est en laboratoire qu'un manque reste identifié. A la suite des projets européens LIGHTS et NEXT, le laboratoire a accepté d'utiliser en 2023 les frais généraux de ces deux projets pour investir dans un outil de μ LIBS qui apportera le pendant « de laboratoire » à notre outil portable, comme pour la XRF (SCMEM, J. Cauzid), l'IR (Spectroscopies moléculaires, O. Barrès), le Raman (Spectroscopies moléculaires, M.-C. Caumon) et le VNIR-SWIR (CRPG, J. Flahaut). Cet équipement sera inclus dans le SCMEM et L. Salsi (IE en charge du μ XRF) participera son installation et à son fonctionnement. L'installation sera faite avec le soutien technique de l'Institut Lumière Matière de Lyon (V. Motto-Ros).

2.7.3 Lier les développements

La succession d'étapes d'acquisition, de mise en forme, de traitement et d'interprétation des analyses pour aboutir à la fusion des données issues des outils portables est résumée sur la Figure 42. Ce travail est le résultat de nombreux projets. Le schéma d'ensemble est le résultat du travail principal mené dans le projet NEXT sur le gisement d'Elvira. Il a rapidement été compris que le caractère quantitatif des mesures par pXRF pourrait être mis en défaut d'une part pour des éléments non inclus dans le programme d'analyse et d'autre part pour les éléments indétectables par pXRF. Plusieurs volets complémentaires ont donc été menés. Premièrement l'utilisation de PyMCA pour requantifier la pXRF sur la base du spectre brut. Cela s'est fait dans les projets LabEx R21-CNRT d'abord à travers le travail sur les projets Ni-Sc-Co, puis dans le cadre du projet pXRF mené avec ORANO sur les sables de Kazakhstan où la méthode a été établie. Enfin, la méthode a été transformée en librairie python grâce au projet NEXT. Le deuxième point concerne la quantification des éléments légers qui a été faite dans le cadre du projet LIGHTS sur le Li des pegmatites du Portugal. Enfin, un simple projet de stage niveau M2 a permis de montrer la faisabilité de l'identification des minéraux au point d'analyse par μ LIBS, avec des financements du projet NEXT.

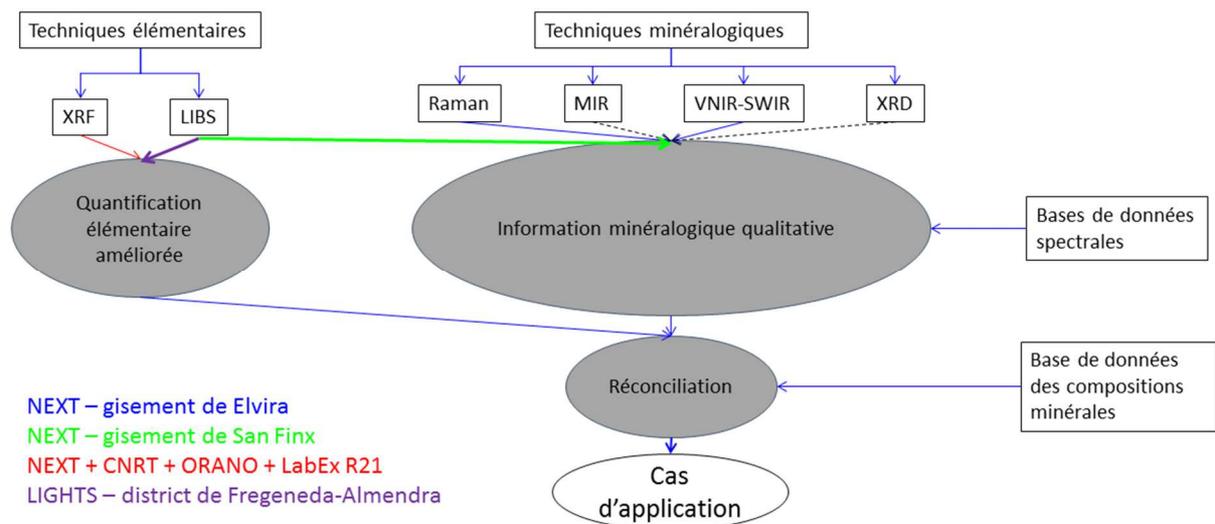


Figure 42 : développement de la fusion de données avec les outils portables. Les différents morceaux du processus de traitement ont été faits à partir de projets ou de sous-projets distincts.

Le travail qui reste à mener est de rendre compatible entre eux ces développements. C'est le travail de thèse de Naila Mezoued, démarré en octobre 2021, pour faire converger l'ensemble de ces développements et produire une minéralogie quantitative *in-situ*. Ce sera testé sur le cas du granite de Beauvoir (Cuney et al., 1992) où l'entreprise IMERYS espère exploiter du lithium et du béryllium. Tout déploiement ultérieur sur un autre contexte demandera nécessairement un travail pour vérifier les quantifications LIBS dans le nouveau contexte et vérifier la complétude des bases de données nécessaires à l'obtention des informations minéralogiques qualitatives et à la réconciliation des données.

2.8 Classer les données d'imagerie hyperspectrale

Les appareils de laboratoire produisent désormais des images hyperspectrales de manière routinière. C'est valable pour les techniques élémentaires (μ XRF, MEB-EDS, μ LIBS) et pour les techniques moléculaires (μ Raman, FTIR). Ces images correspondent donc à des cubes de données ayant deux dimensions spatiales et une dimension spectrale. Il est fréquent que la dimension spectrale soit plus grande que les dimensions spatiales. Aujourd'hui, une partie des développements techniques vise à pouvoir faire des mosaïques de cartes hyperspectrales pour couvrir des surfaces encore plus grandes. Le traitement des données devient donc un enjeu important dans la mesure où, sans aide notable, le demandeur de l'analyse se retrouve dans l'incapacité d'exploiter le potentiel de ses propres mesures.

2.8.1 Classification manuelle

La première étape du traitement pour exploiter les données consiste en une réduction de dimension du domaine spectral. Un spectre XRF de 4096 valeurs numériques sera transformé par ROI ou par décomposition pour en extraire quelques dizaines de valeurs élémentaires qualitatives (§2.3). Cela revient à appliquer les traitements décrits dans les parties précédentes pour que, en chaque point, le spectre de plusieurs centaines à plusieurs milliers de valeurs se réduise à quelques dizaines de valeurs ayant un sens géochimique.

Ce processus de réduction de la dimension spectrale doit être suivi par une étape exploitant les dimensions spatiales en regroupant les pixels ayant des caractéristiques spectrales proches dans une même classe et de représenter les différentes classes avec un code couleur. Cette étape de

classification est souvent faite par la superposition de trois signaux avec un code couleur Rouge-Vert-Bleu comme montré en Figure 43 à partir d'une image MEB-EDS obtenue sur un sucre extrait à la profondeur 342,7 mètres du forage 44 sur le gisement de Elvira (ELV44-92-1, projet NEXT). Cette approche est rapide et bien maîtrisée par les utilisateurs. Comme elle se fait à partir de trois cartes élémentaires, elle requiert peu de puissance de calcul et des logiciels gratuits pour le faire directement sur l'ordinateur de l'utilisateur existant.

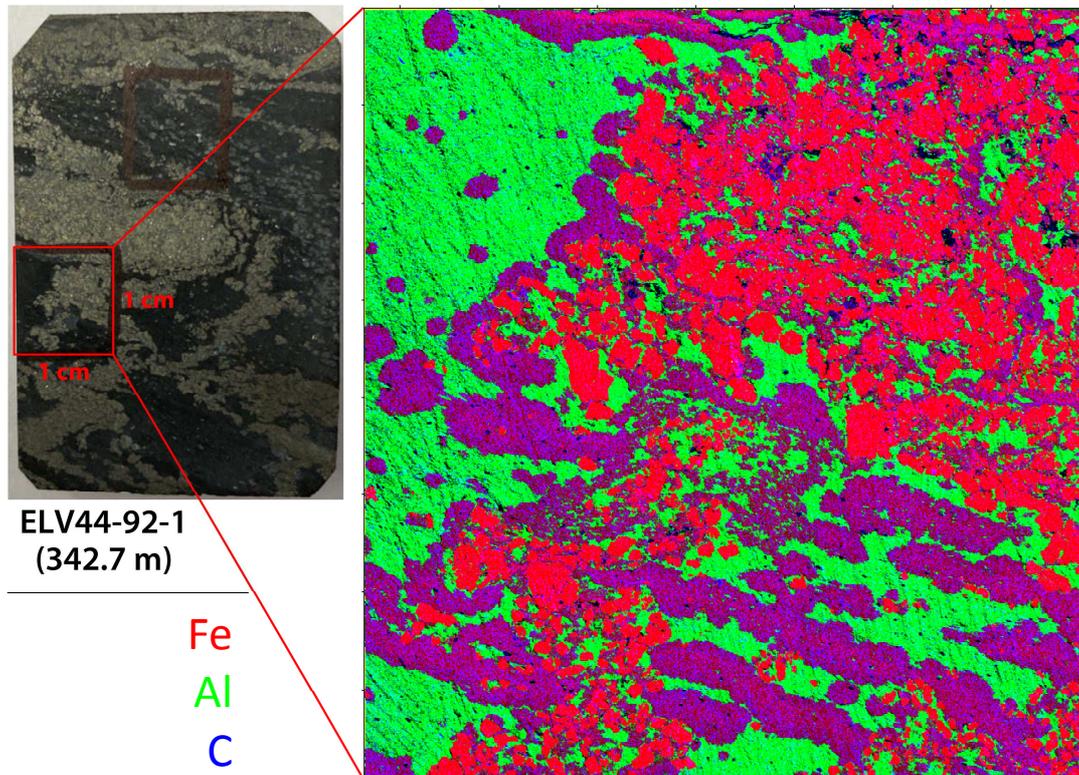


Figure 43 : classification manuelle des pixels d'une image MEB-EDS à partir de trois éléments choisis : Fe (rouge), Al (vert) et C (bleu). On fait bien apparaître la pyrite (rouge), la sidérite (violet) et la dickite (vert).

Cependant, cette méthode présente des limites dues au nombre de cartes à superposer. Des problèmes peuvent commencer à apparaître quand l'utilisateur souhaite utiliser plus de trois couleurs parce qu'il a besoin de plus de trois éléments pour représenter sa minéralogie. Dans ce cas, il n'est pas impossible qu'un mélange de couleurs donne la même teinte que celle choisie pour l'un des éléments. Les difficultés de choix de couleur s'accroissent avec le nombre d'éléments à utiliser.

2.8.2 MARCIA

Un projet laboratoire de 3^{ème} année de l'ENSG (H. Meyer) a été fait sur ce sujet pour proposer une librairie python permettant de faire simplement des combinaisons de cartes élémentaires et choisir des couleurs par groupe de pixel sans mélanger ces couleurs. Cette librairie s'appelle MARCIA et est disponible au téléchargement depuis GitHub avec la commande pip.

MARCIA répond aux besoins suivants : pouvoir travailler sur des images sans se lier à une technique analytique particulière, permettre à la personne connaissant les échantillons de travailler elle-même sur les images sans soutien technique, permettre à cette même personne de travailler sur son propre ordinateur sans devoir acheter de logiciel spécifique. Le choix du langage python, libre et gratuit comme

la plupart des bibliothèques dans ce langage s'est donc imposé rapidement. Travailler principalement sur des images (quelques Mo) en faisant ponctuellement appel aux cubes de données (quelques Go) permet de rester dans la limite des RAM disponibles sur les PC modernes des chercheurs (>8Go). Le langage python peut être multiplateforme et ne pas poser de contrainte trop forte sur l'OS de l'utilisateur. Enfin, il n'empêche pas l'accès à un centre de calcul si besoin mais permet de s'en passer quand c'est possible ce qui permet d'arbitrer entre puissance de calcul, délais, coûts, compétences à rassembler et accès à l'écosystème des logiciels complémentaires. MARCIA s'organise en trois volets : les données d'entrée, les seuillages d'images et les cartes interprétées. Ces trois volets correspondent à trois domaines de développement pour parvenir à une corrélation des données.

Les données d'entrée. Au moment de la rédaction de ce mémoire, les données d'entrée sont des images et/ou un cube de données. Les formats d'images acceptés sont .jpg, .png, .tif, .txt, les deux premiers imposent de travailler sur des images dont les valeurs sont normalisées entre 0 et 1, les deux derniers permettent en plus de travailler sur des valeurs brutes. Le cube de données est de format Lispix avec un fichier .raw contenant uniquement les données accompagné d'un fichier texte .rpl expliquant ce format. Si les données sont des données XRF ou EDS, il est possible de générer les données images à partir du cube de données. Toutes les données doivent être rectangulaires, de même taille avec des pixels parfaitement superposables.

Les seuillages d'images. Le travail se fait par l'association d'une série de conditions « ET » à une chaîne de caractères (par exemple un nom de minéral). Chaque condition correspond à une gamme de valeurs sur l'image d'un élément d'intérêt. Si un pixel remplit l'ensemble des conditions, il est associé à la chaîne de caractères et se voit attribuer une couleur définie par l'utilisateur. Plusieurs séries de conditions peuvent être définies en parallèle pour attribuer des pixels à plusieurs chaînes de caractère (par exemples plusieurs minéraux distincts). Dans l'exemple du Tableau 4, sept éléments sont utilisés pour identifier 6 minéraux.

Tableau 4 : séries de conditions établies pour la classification des pixels de la carte MEB-EDS de l'échantillon ELV44-92-1. 6 séries de conditions sont établies pour identifier le rutile, la pyrite, la sidérite, le quartz, l'ankerite et la dickite. A chaque minéral est associée une couleur. Les conditions se basent sur 7 éléments : Al, Si, S, Fe, O, Ti et Mn. D'autres informations élémentaires (C, Ca,...) ou le signal des électrons rétrodiffusés (SEM) auraient pu être utilisées également.

Element	rutile	pyrite	siderite	quartz	ankerite	dickite
Al						0.3
Si				0.9	0-0.1	0.1
S		0.5				
Ca						
Fe		0.5	0.4	0-0.1	0-0.4	0-0.4
O	0.1	0-0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C						
SEM						
Ti	0.99		0-0.1	0-0.1	0-0.1	0-0.1
K						
Na						
Mg						
Mn					0.5	0-0.5
Couleur	blue	red	darkgreen	grey	lightgreen	yellow

Une valeur unique équivaut à un « supérieur à », deux valeurs séparées par un tiret équivalent à « entre ». Pour définir une condition « inférieur à », il suffit de mettre zéro-tiret-la valeur à ne pas dépasser. Dans l'exemple présenté, des valeurs « inférieur à » ont été définies pour éviter que des pixels soient classés dans plusieurs minéraux. Les valeurs à entrer peuvent être définies soit de manière absolue, soit en pourcentage du pixel maximum. C'est cette deuxième solution qui a été retenue pour l'exemple du Tableau 4 et de la Figure 44. Seront classés dans la catégorie pyrite les pixels qui répondent aux trois conditions suivantes :

- leur valeur dans l'image correspondant au fer est supérieure ou égale à 50% de la valeur du pixel ayant la valeur la plus haute dans cette même image.
- leur valeur dans l'image correspondant au soufre est supérieure ou égale à 50% de la valeur du pixel ayant la valeur la plus haute dans cette même image.
- leur valeur dans l'image correspondant à l'oxygène est inférieure à 10% de la valeur du pixel ayant la valeur la plus haute dans cette même image.

L'ensemble des conditions est entré dans un simple tableau au format .xlsx (Tableau 4).

Les cartes interprétées. Une fois le tableau rempli, MARCIA passe en revue les pixels et les attribue à toutes les chaînes de caractère auxquels ils peuvent correspondre. La routine représente ensuite l'image en code couleur avec une couleur supplémentaire pour les pixels répondant à plus d'une série de conditions et en blanc les pixels qui n'appartiennent à aucune série de conditions (Figure 44).

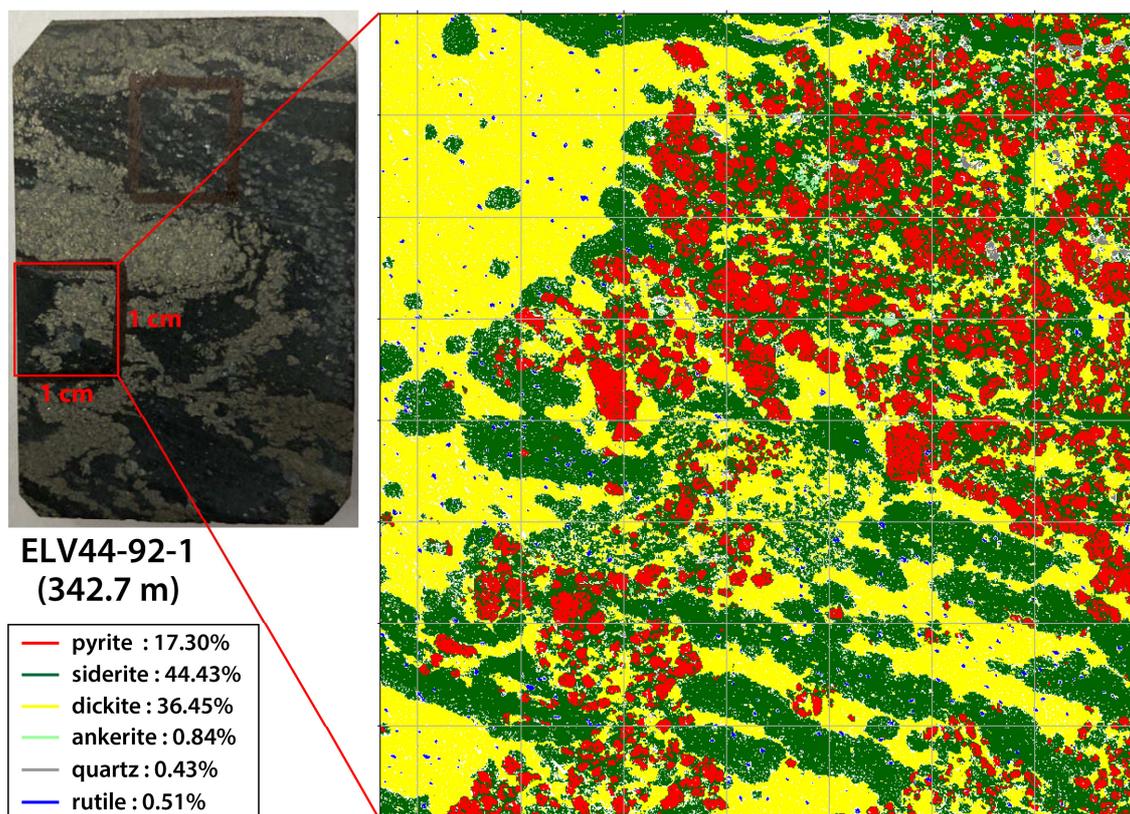


Figure 44 : classification manuelle des pixels pour faire apparaître les proportions surfaciques des différents minéraux (Kim, 2022)

Cette méthode de classification basée sur des intensités relatives d'une carte à l'autre est instinctive pour les utilisateurs. La grande souplesse du tableau utilisé permet de mélanger aisément en une seule classification la résine ou la colle, les vides, des classes minéralogiques, des minéraux et même des bandes de croissance d'un ou de plusieurs minéraux. La classification est complètement manuelle, elle

est subjective et deux utilisateurs pourraient aboutir à deux classifications différentes.

MARCIA offre par ailleurs quelques autres fonctionnalités : représentation des données élémentaires sous forme de diagrammes binaires, proportions surfaciques de chaque classe (hors mixtes et pixels non classés), extraction du spectre somme de chaque classe si le cube de données correspondant est disponible, extinction ou à l'inverse sélection exclusive de l'information spectrale du cube à partir d'un masque particulier pour, par exemple, faire abstraction d'une résine d'imprégnation.

2.8.3 Comparaison MARCIA et fusion de données

Cet échantillon, analysé par MEB-SEM et dont l'image hyperspectrale a été classée avec MARCIA (Figure 44) a également été analysé par outils portables et les données ont été traitées avec la solution de fusion de données décrite en partie 2.6.3. Les données de Raman portables ont permis d'identifier la pyrite, la dickite, le quartz et la dolomite. Par ailleurs, les géologues du groupe de travail portant sur ce gisement dans le projet NEXT ont dit que la masse microcristalline était principalement composée de chlorite. Enfin, des mesures en microscopie en lumière transmise et à la microsonde électronique ont montré qu'il n'y a pas de chlorite dans cette partie de l'échantillon et que le carbonate est de la sidérite. Trois séries de valeurs sont disponibles après les différentes évaluations des proportions minéralogiques (Tableau 5) : proportion volumique sur la base de la classification des données MEB-EDS sur un simple échantillon poli (colonne 1), classification utilisant les données des outils portables et la connaissance des géologues (colonne 2) et l'évaluation après travail de laboratoire standard impliquant la fabrication d'une lame mince et une séance de microsonde électronique (colonne 3).

Tableau 5 : pourcentages minéralogiques obtenus selon la méthode de mesure (Kim, 2022)

SEM-EDS mapping		Reconciliation software				
		XRF-Raman		XRF-EPMA-Raman		
Mineral	Vol. %	Mineral	Mass. %	Mineral	Mass. %	Error (%)*
pyrite	17.30	pyrite	28.24	pyrite	21.57	4.27
siderite	44.43	dolomite	1.66	siderite	51.66	7.23
dickite	36.45	dickite	12.17	dickite	32.04	4.41
ankerite	0.84	chlorite	33.40			
quartz	0.43	quartz	0.00	quartz	0.03	0.4
rutile	0.51					

* Percentage error compared to the SEM-EDS mapping.

Les résultats « outils portables + connaissances du géologue » diffèrent notablement de ceux obtenus avec la classification de la cartographie ou de l'étude de laboratoire. L'identification correcte du carbonate et le manque de VNIR-SWIR sur cet échantillon pour valider ou invalider la chlorite a abouti à un résultat incorrect. Les différences entre les données de cartographie et celles issues de la réconciliation « XRF-EPMA-Raman » viennent au moins en partie de la difficulté à positionner la carte (rectangulaire) MEB-EDS au même endroit exactement que le point d'analyse pXRF (circulaire).

On reconnaît dans cet exemple les limites liées aux outils portables : difficulté à établir la liste des minéraux présents ou leur position dans une solution solide et gestion des connaissances du géologue. Sur ce dernier point, cette connaissance est généralement positive et doit être utilisée. Parfois, comme ici, cette connaissance aboutit à des biais difficile à identifier : sur le sucre et avec seulement des outils portables, il est bien difficile de différencier une masse dickite-sidérite d'une masse chlorite-dolomite.

2.8.4 Mieux préparer les données d'imagerie

Le Larousse définit un détecteur comme « Tout appareil utilisé pour déceler la présence d'un corps ou d'un phénomène caché ou non apparent immédiatement (ondes radioélectriques, gaz, mines) ». C'est donc un dispositif qui permet de déceler quelque chose. Si ce quelque chose peut avoir plusieurs sources, le détecteur mélangera ces sources. Cela demande de traiter le signal en deux temps : d'abord le corriger des phénomènes non-désirés puis interpréter le signal restant. La première de ces deux étapes comporte un a priori sur le caractère indésirable des signaux supplémentaires. Parfois, ces signaux peuvent être porteurs d'une information utile.

En EDX, le détecteur enregistre tous les photons X qui arrivent dans sa surface active et les classe en fonction de leur énergie. Ces photons peuvent être émis par l'échantillon après relaxations d'atomes ionisés en couche profonde, c'est la XRF *sensu stricto*. D'autres photons peuvent également être détectés : des photons du tube à rayons X diffusés élastiquement et inélastiquement par l'échantillon et des photons portant les ondes diffractées par les phases cristallisées de l'échantillon (Figure 45).

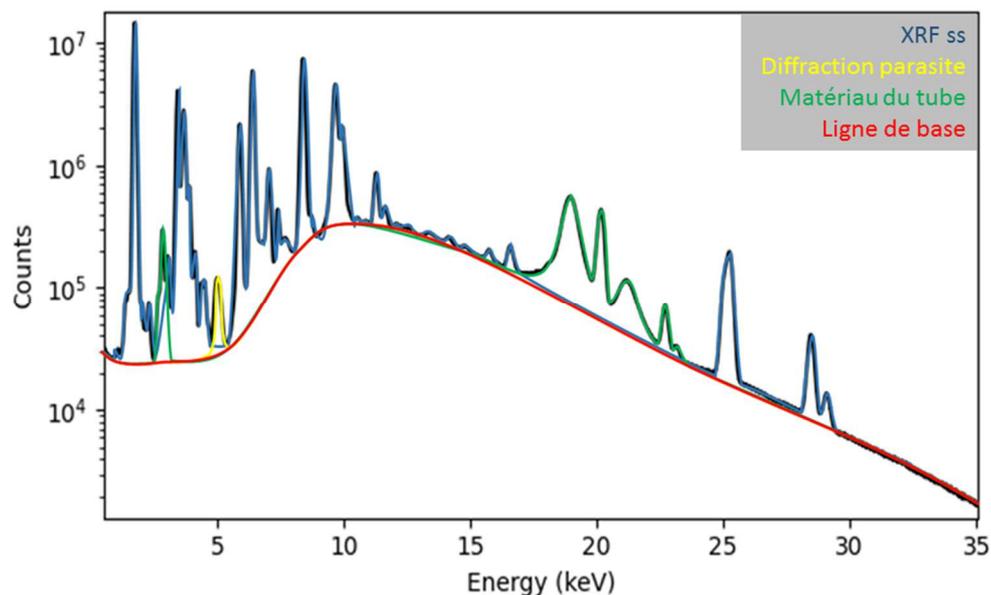


Figure 45 : spectre XRF avec la XRF *sensu stricto* en bleu, les diffusés élastiques et inélastiques du rayonnement de freinage du tube en rouge (ligne de base), les diffusés élastiques et inélastiques des raies d'émissions spécifiques de l'anode du tube en vert et un pic de diffraction en jaune.

Les photons diffusés le seront en fonction de la densité électronique de la matière. Cette densité électronique est en premier ordre liée à la densité du matériau. Le rapport diffusés élastiques (Rayleigh) sur diffusés inélastiques (Compton) est un marqueur du numéro atomique moyen (Duvauchelle et al., 2000, 1999). Une densité électronique plus forte favorisera l'absorption des photons et réduira tous les photons diffusés mais les diffusés inélastiques plus que les diffusés élastiques. A l'inverse, un matériau peu dense augmentera la diffusion et la proportion de diffusés inélastiques par rapport aux diffusés élastiques (Figure 46). La densité d'un matériau et les contrastes de densités entre matériaux sont des informations utiles. Elles peuvent être comparées aux données obtenues en électrons rétrodiffusés (techniques électroniques) et en absorption de rayons X (radiographie et tomographie).

En XRF, il y a deux origines pour les rayons-X émis par le tube. La première correspond aux émissions spécifiques du matériau dont est fait le tube, on voit cette émission diffusée élastiquement et inélastiquement en couleur bleue dans la Figure 45. Il y a par ailleurs un rayonnement continu ou rayonnement de freinage. Ce rayonnement est également diffusé élastiquement et inélastiquement par l'échantillon. Cela se traduit par une ligne de base (O'Neil et al., 2018). Cette ligne de base change donc

également en fonction de la densité du matériau (Figure 46). Il y a cependant une différence entre les diffusés des raies spécifiques et ceux du rayonnement de freinage. Les raies spécifiques ont une énergie fixe. Leur diffusion se fera donc sur une épaisseur qui peut être calculée selon la densité de la matrice. Le rayonnement de freinage couvre la totalité du spectre de fluorescence. Chaque incrément d'énergie verra donc une diffusion sur une épaisseur un peu plus grande de l'échantillon. Il y a donc dans la ligne de base une information sur la densité en profondeur de l'échantillon qui n'est pas disponible dans les diffusés des raies spécifiques. Pourtant, la ligne de base est aujourd'hui considérée comme un signal parasite (O'Neil et al., 2018) et les nombreux algorithmes proposés ont pour seul objectif de la soustraire du reste du signal (Morháč et al., 1997; Zhang et al., 2010; Han et al., 2018).

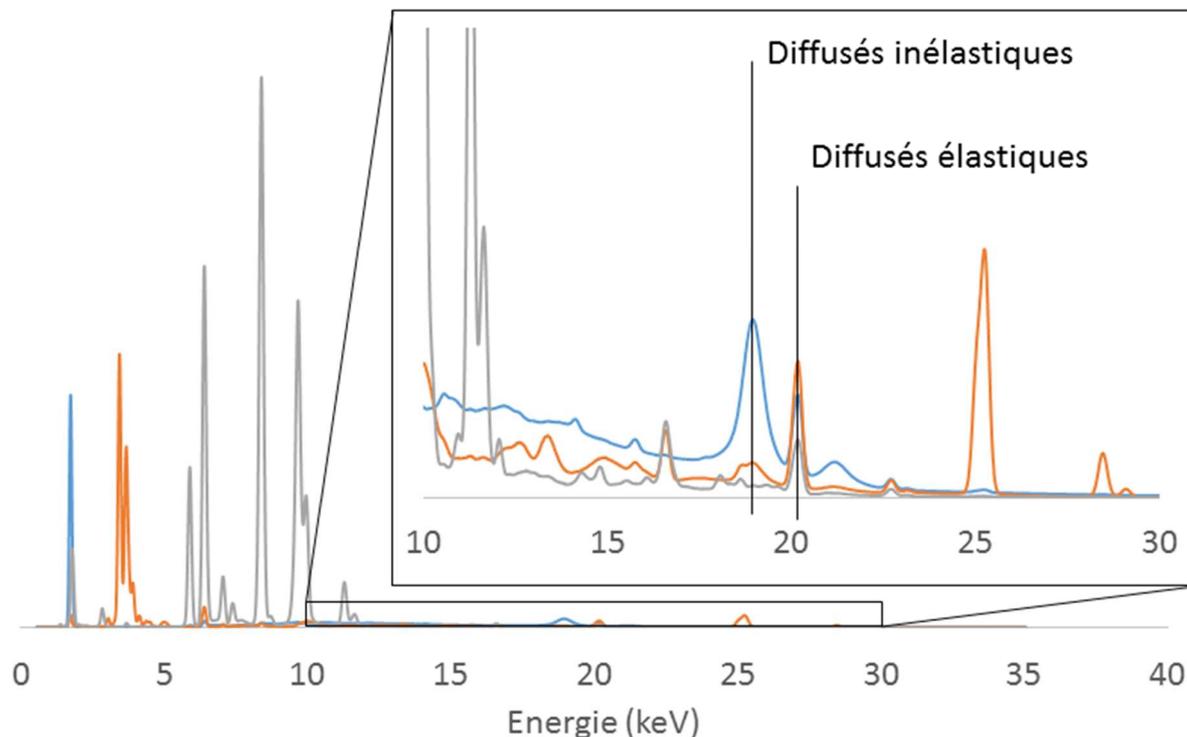


Figure 46 : spectres de fluorescence du quartz (bleu, densité 2,65), de la cassitérite (orange, densité ~6,9) et de la wolframite (gris, densité ~7,3). Les diffusés inélastiques sont d'autant plus intenses que la densité est faible. La ligne de base est d'autant plus élevée que la densité est faible.

Les photons diffractés, quant-à-eux, portent une information structurale. Ils apparaissent quand un minéral est en position de Bragg, c'est-à-dire que l'angle entre la direction de la normale à son plan cristallin et la normale à la surface du tube à rayons X est égale et coplanaire à l'angle entre la direction de la normale à son plan cristallin et la normale à la surface du détecteur. Comme le tube à rayons X est une source polychromatique, si un minéral est en position de Bragg, il existera une longueur d'onde dans le spectre d'émission qui permettra de vérifier la loi de Bragg. C'est la position du pic de diffraction en énergie (longueur d'onde) qui permettra de caractériser la distance interréticulaire diffractante du minéral (Kämpfe et al., 2005). Cette information est précieuse, elle permet soit d'obtenir une information sur les orientations cristallines et/ou de discriminer parmi des polymorphes.

Ce travail de tri des signaux enregistrés dans un détecteur EDX est le cœur de la thèse de Said Sadeg conduite avec le CRAN. Les directeurs de thèse sont Cécile Fabre et El-Hadi Djerroune. Cécile Fabre m'en laissera la direction après la soutenance de mon HDR.

Un échantillon du gisement de Saint-Mélany sert de base à ce travail de tri des informations. Ce gisement se trouve dans la vallée de la Drobie à environ 10km au sud du granite anatectique du Velay

et à 5km à l'ouest de la couverture sédimentaire du Mésozoïque. D'autres indices à tungstène sont présents dans les alentours, dont des veines à quartz-wolframite et des skarns stratiformes à scheelite (Noyé, 1985; Ramboz et al., 1985).

Les images de μ XRF ont été acquises avec un dispositif M4 Tornado de chez Bruker équipé de deux détecteurs SDD. Les images présentent un très faible rapport signal sur bruit. Le signal a donc été regroupé dans le domaine spatial par groupes de 6x6 pixels et dans le domaine spectral par 2. La ligne de base a ensuite été évaluée sur la base de ces regroupements par une méthode fondée sur l'optimisation d'un critère intégrant un terme robuste et non quadratique de fidélité aux données et des termes de régularisation spatiale et spectrale. Contrairement à l'approche classique basée sur une correction de ligne de base pixel par pixel, l'algorithme proposé exploite conjointement les informations spatiales et spectrales et offre une complexité linéaire en fonction de la taille de l'image. Les diffusés des raies d'émissions du tube ont été évalués par établissement d'une ROI. La Figure 47 montre le résultat de la classification sur la base de ces trois signaux séparés les uns des autres. Pour tous les jeux de données, les pixels ont été classés avec un algorithme de K-moyens pour former 5 groupes.

Une classification supplémentaire basée sur la XRD extraite du cube de données a été faite sur une fraction de l'échantillon. Le traitement de la totalité de la carte demande un accès à un ordinateur ayant plus de mémoire vive. Cette carte basée sur la XRD mais conservant le même nombre de groupes que pour les autres classifications ne permet pas de faire ressortir de manière homogène les différents minéraux. Le nombre de groupes semble être dans ce cas important. En augmentant à 10 leur nombre les différentes zones, on n'a plus de groupe recouvrant plusieurs minéraux. Le nombre de groupe doit donc être basé sur le nombre d'orientations minérales et pas sur le nombre de minéraux.

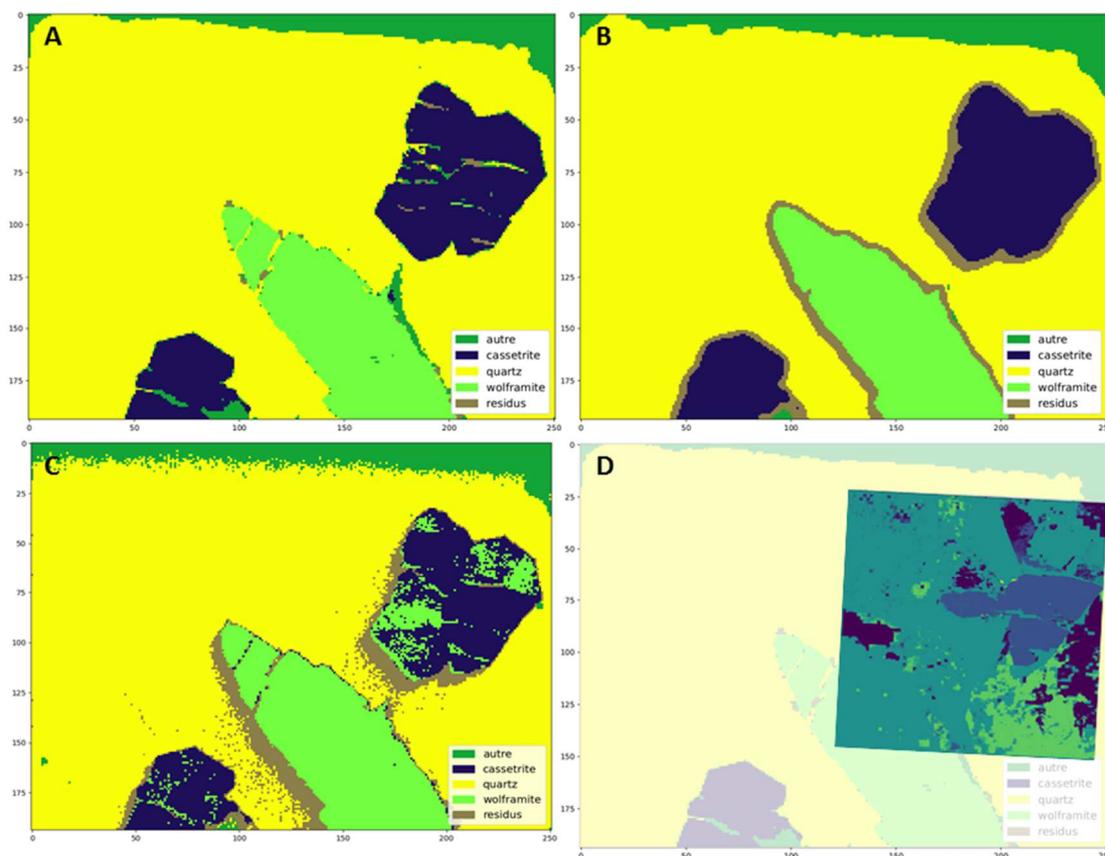
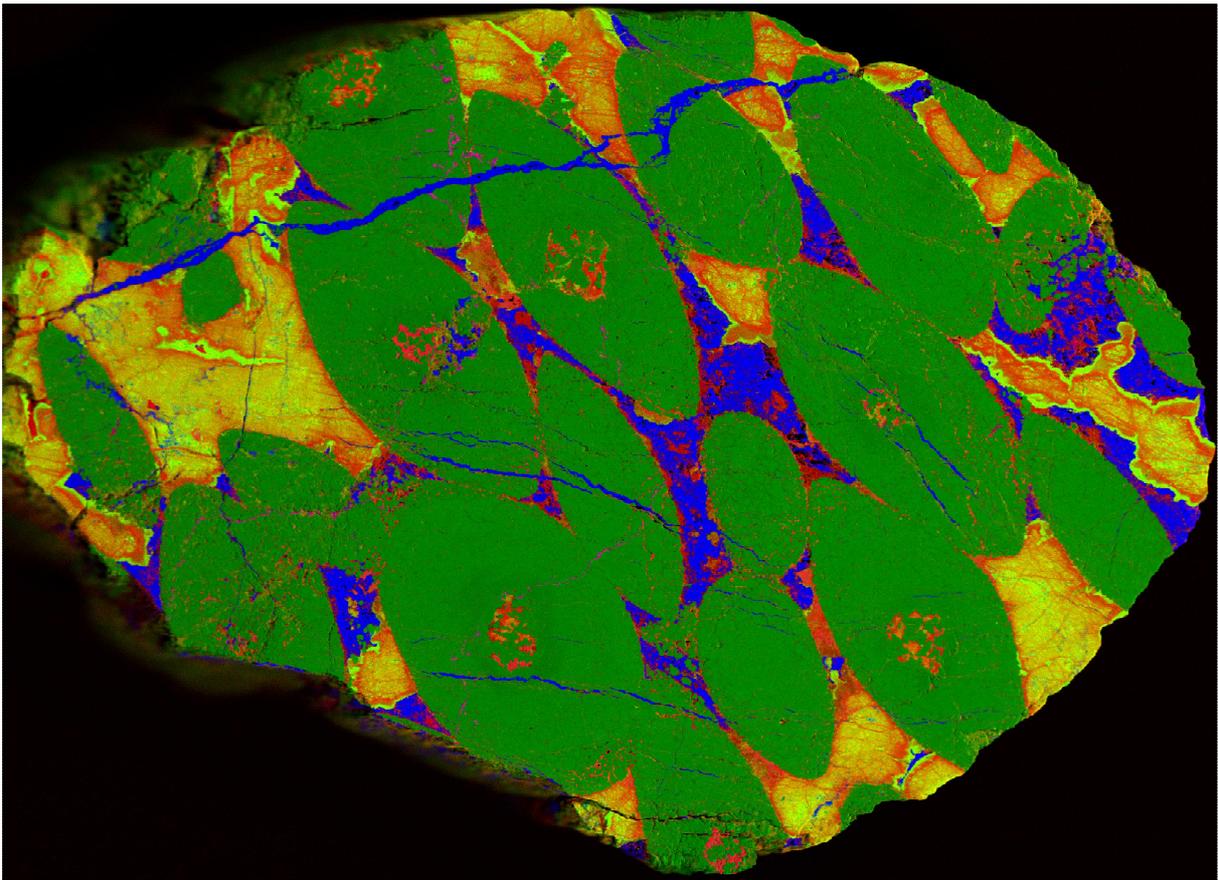


Figure 47 : classification des pixels en 5 groupes selon l'information extraite des images brutes: A) fluorescence, B) ligne de base, C) diffusés des raies spécifiques du tube, D) pics de diffraction sur une zone limitée de l'échantillon (Thèse S. Sadeg).

On retrouve une information similaire dans les trois classifications. La fluorescence est le signal le plus riche et le plus intense. Il aboutit donc à la classification la plus précise, différenciant de petites phases. Le signal des diffusés des raies spécifiques permet de retrouver les trois densités principales de l'échantillon avec un bon niveau de détail. Toutefois, il est parasité par des effets de diffraction, notamment dans les cristaux de cassitérite. La ligne de base, signal beaucoup plus faible, ne permet pas de retrouver tous les détails de l'échantillon mais discrimine très bien les trois minéraux principaux. Cela montre que la ligne de base contient l'information nécessaire pour discriminer les pixels sur la base de la densité des minéraux, donnée permettant de faire le lien avec les images obtenues en MEB-BSE ou en tomographie d'absorption des rayons-X.

PARTIE III : PROJET SCIENTIFIQUE



Les Figures bonus : Chromitite. Analyse au μ XRF (GeoRessources). Si en rouge, Fe en vert et Ca en bleu. On voit une légère hétérogénéité des chromites (en vert) et le piégeage d'une partie du liquide silicaté (rouge à jaune) dans le minéral au début de leur cristallisation. Les teneurs en fer des silicates sont variables avec une tendance à l'appauvrissement au contact des chromites. Le Ca est le marqueur de l'apatite. Echantillon des collections d'enseignement de l'ENSG.

3.1 Introduction

Depuis le début de ma thèse, en 2002, je me suis spécialisé dans le dépouillement des signaux obtenus par des techniques analytiques pour caractériser les échantillons des géosciences. J'ai commencé par me concentrer sur l'extraction du maximum d'information d'une seule technique à la fois. C'est un travail que j'ai commencé en thèse avec des analyses ponctuelles et que je continue aujourd'hui avec des techniques d'imagerie. Le travail de thèse de Said Sadeg rentre dans ce cadre, avec une étude approfondie des informations que peuvent livrer les enregistrements faits par un détecteur EDX dans un spectromètre de fluorescence X en microfaisceau. Sur les analyses ponctuelles, je suis passé progressivement d'analyses avec une technique (XRF, archéomine, Sc des latérites,...) à des analyses à plusieurs techniques (carbonates) et enfin à de la fusion de données (pile sédimentaire du gisement polymétallique d'Elvira). A chaque étude, des efforts sont faits sur l'ensemble de la chaîne analytique : préparation de l'échantillon, établissement des conditions analytiques, répartition spatiale des mesures sur l'échantillon, traitement du signal, calibrage. Dans le groupe « outils portables », nous en sommes à réaliser notre premier cas d'application en conditions réelles de cartographie chimique à l'aide d'outils portables. Ce cas est celui des porphyres et épithermaux de Thrace avec une priorisation de la détection des éléments critiques en substitution dans les sulfures. De nombreux développements méthodologiques restent nécessaires mais la conclusion principale de ces 10 années de travail est qu'il faut continuer à importer des savoir-faire mathématiques dans le champ du traitement des données spectroscopiques. Que ce soit avec une seule technique appliquée en des millions de points (images) ou avec plusieurs techniques appliquées en un seul (outils portables), l'interprétation ne peut plus se faire à la main par l'opérateur.

Le projet scientifique pour les années à venir comporte donc trois volets, le premier consiste à poursuivre les efforts des dernières années, notamment sur les outils portables (§3.2), parce que le travail n'est pas fini et pour suivre les évolutions techniques et profiter des nouvelles possibilités qu'offriront les outils portatifs. Le second volet porte sur l'utilisation conjointe des signaux dans l'espace des données chimiques et dans l'espace physique (§3.3). La troisième partie du projet vise à monter en compétences sur les techniques d'extraction des informations dans les données massives, que cette information soit chimique ou spatiale (3.4). Ce projet est très multidisciplinaire avec des aspects ancrés dans les géosciences, d'autres dans les spectroscopies et tout un pan issu des mathématiques. Les personnes formées pour avoir ces compétences sont rares alors qu'il y a ici une opportunité formidable à saisir pour les géosciences. Je terminerai donc par une proposition pour structurer un nouveau parcours d'enseignement (§3.5).

3.2 La suite des outils portables

Les outils portables ont nourri une grande partie de mes activités de recherche sur les dix dernières années. Ce sont des outils extrêmement utiles pour travailler les questions de fusion de données car ils apportent à faible coût et délais réduits des informations chimiques très variées sur des échantillons faiblement préparés. Les avantages potentiels de ces outils pour l'industrie sont également des avantages pour la recherche. Le temps par point de mesure, le rapport signal sur bruit et la résolution spatiale ne sont pas aussi bons que sur leurs équivalents de laboratoire mais, pour des objectifs de méthodologie, d'analyse du signal sur des échantillons nouveaux, ils apportent des réponses légères à mettre en œuvre et de qualité tout-à-fait satisfaisante. Par ailleurs, ils peuvent être d'une aide importante sur le terrain ou pour du tri d'échantillons, ils ont donc des domaines d'application réels, tant dans le domaine académique que chez les industriels. Les outils portables resteront donc un objet de recherche avec comme espoir que les chercheurs et enseignants-chercheurs des laboratoires s'en saisissent pour la reconnaissance de leurs objets d'étude ; je n'ai aucun doute que les industriels, eux, sauront y trouver

leur intérêt. Trois projets en démarrage ou soumis sont basés en partie sur ces outils et leur mise en œuvre.

3.2.1 LabCom CREGU

Le CREGU société civile a été dissout début 2023. Il a repris vie sous le même nom mais sous la forme d'un Laboratoire Commun ORANO-CNRS en 2023. L'objectif est de travailler sur divers types de gisements au Canada, Niger, Kazakhstan,... pour mieux comprendre les processus naturels qui permettent leur mise en place (objectifs académiques) et en tirer les informations nécessaires pour les découvrir plus facilement, mieux les exploiter et limiter l'impact de l'activité sur l'environnement (objectifs industriels). Plusieurs axes de travail ont été définis et je porte, avec Elodie Williard (Responsable Service Géophysique - Orano Châtillon), l'Axe 3 : Outils-instrumentation-innovation technologique appliqués aux gisements d'uranium (Figure 48).



Figure 48 : Les cinq axes du Laboratoire Commun CREGU. Ces axes ont été construits entre chercheurs du CNRS, de l'Université de Lorraine, ingénieurs et scientifiques d'Orano pour répondre aux problématiques prioritaires définies sur les gisements d'uranium (livret d'inauguration du LabCom CREGU).

Cet axe a pour ambitions d'améliorer d'une part les procédures d'exploration, c'est-à-dire d'évaluer le potentiel d'une zone cible en limitant les coûts et en améliorant les délais et, d'autre part les activités d'exploitation en adaptant les procédés d'extraction et de purification des métaux en fonction des variabilités géologiques des gisements. C'est un objectif prioritaire des compagnies minières en général pour optimiser la prise de décision, rationaliser les actions et diminuer leurs impacts. Le travail cherchera à lever les freins techniques liés aux limitations des dispositifs instrumentaux lors des phases de validation des opérations industrielles. Par exemple, définir le potentiel d'une zone cible en cours d'exploration peut prendre plusieurs mois entre la réalisation de forages et le retour des analyses effectuées dans des laboratoires extérieurs. C'est pourtant en mesurant aussi pendant le forage que l'analyse est utile pour prendre la décision de l'arrêter ou de le poursuivre, ou encore pour affiner la position des forages suivants en fonction des données obtenues sur les précédents. Sans remplacer les analyses en laboratoire dont la justesse et la précision permettent notamment des prises de décisions dans les domaines économiques et communicationnels, des outils permettant de travailler dans un laboratoire avancé et spécifiquement calibrés pour suivre des paramètres physiques ou chimiques prédéfinis sont nécessaires pour les prises de décisions sur les aspects géologiques de la campagne de forage. En optimisant le nombre et la profondeur des forages, on peut réduire ou mieux utiliser les sommes investies dans un des principaux postes de dépenses de l'exploration.

Le manque de suivi en continu des opérations, que ce soit dans les phases d'exploration ou de reconnaissance des corps minéralisés ou encore le suivi des flux entrants et sortants des usines de

traitement du minerai sont à l'origine d'une acquisition discontinue de nombreux paramètres conduisant à une possible perte de représentativité des mesures et à des interprétations erronées. L'absence de techniques adaptées, leur difficulté d'application ou leur coût excessif sont les obstacles à lever. Ce suivi en continu est utile à la fois pour des raisons économiques (moins de réactifs, moins de pertes) mais également dans l'optique d'une meilleure utilisation des ressources. Toute portion peu concentrée d'un minerai qui peut être utilisée parce qu'une portion plus concentrée peut être valorisée simultanément est une masse qui ne sera pas à extraire ailleurs. Tout lot hors spécifications détecté tôt limitera le volume de matériau qui devra être mis au rebut, c'est-à-dire, dans la majorité des cas, enfoui derrière une digue de stockage puisqu'il ne s'agira pas d'un lot stérile.

Nous travaillerons donc d'abord sur les outils portables qui permettent de mettre en œuvre des mesures avec des outils existants et souvent disponibles sur les sites d'exploitation. Ils peuvent fournir aux géologues d'exploration ou ingénieurs de production des données fiables, adaptées aux lieux et aux échelles, rapides et applicables en temps quasi-réel sur le terrain ou en usine dès la réception des lots. Il faut pour cela les adosser à une exploitation maximale des signaux, à l'automatisation du traitement des données, et à la réconciliation des informations obtenues avec des techniques complémentaires. L'expérience acquise avec ces outils permettra ensuite d'avancer vers des outils de suivi en continu. Dans ces actions futures, nous resterons à l'interface entre les géologues d'exploration ou d'exploitation et le traitement des données. Si des nouveaux matériels doivent être conçus, ce sera avec des partenaires spécialisés dans ce domaine.

3.2.2 LabCom Arethuse

De manière similaire à ce qui est prévu avec ORANO, un Laboratoire Commun est en préparation avec Arethuse Geology. Sous réserve d'attribution du financement, je serai membre du comité scientifique et technique du LabCom, comité chargé du suivi au quotidien : planification des réunions d'avancement des projets et de recherche, propositions au comité de pilotage des investissements et recrutements nécessaires au fonctionnement du LabCom. Par ailleurs et au sein du Thème 2 « développer de nouvelles approches de l'exploration minérale », je serai animateur de l'Axe 2 « outils portatifs non-destructifs » avec Christophe Bonnetti (homologue chez Arethuse).

Si les outils sont du même type que ceux ciblés dans le LabCom CREGU, les éléments d'intérêt, contextes géologiques et donc paramètres physiques et chimiques à suivre sont différents et nécessiteront probablement des combinaisons de techniques différentes elles aussi. Ici, les projets d'exploration concerneront prioritairement l'or et les métaux rares (Li, W, Nb-Ta, etc...métaux définis à la fois comme critiques et stratégiques pour la France et l'Europe). Le LabCom adoptera une approche multi-échelles et multi-méthodes, pour identifier les facteurs clefs aboutissant à la formation des provinces métallogéniques géantes et en les utilisant comme traceurs de l'évolution du système Terre. Je ne suis qu'un acteur tardif de la collaboration entre GeoRessources et Arethuse Geology mais j'y apporterai mes compétences analytiques, d'abord sur les outils de terrain et également sur les outils de laboratoire lorsque cela sera nécessaire. Au moment de la rédaction de ce mémoire, ce LabCom n'est pas encore accepté pour financement.

3.2.3 Projet ANR-DFG SAMOthracE

SAMOthracE (Structural geology And Mobility of metallic elements in magmatic-hydrothermal Environments) est un projet commun regroupant le consortium présent dans ARTEMIS et déposé à l'appel à projets franco- allemands ANR-DFG 2023. Ce projet se propose d'étudier les mécanismes de transfert entre les réservoirs de fluides pour reconstruire les échanges de chaleur et de matière à l'échelle lithosphérique. C'est une pierre apportée à la compréhension générale des processus magmatiques-tectoniques-hydrothermaux dans les régions de subduction. Le modèle communément admis pour les systèmes porphyriques-épithermaux suggère des liens directs entre les structures et

l'évolution des fluides chimiques de la minéralisation profonde à la minéralisation superficielle mais peu de contextes géologiques permettent d'observer les différents composants de ce modèle sur un district restreint. Il reste à ce jour de nombreuses questions en suspens à propos du régime de contraintes et du contrôle structural sur la mise en place et les liens entre porphyres et épithermaux (Hedenquist et al., 1998; Piquer et al., 2021), la fertilité des magmas en métaux et volatils (Richards, 2011; Hao et al., 2022), les processus hydrothermaux qui contrôlent la distribution des métaux entre les différentes générations de veines (Kouzmanov and Pokrovski, 2012; Voudouris et al., 2019; Keith et al., 2022) et les relations temporelle, y compris les durées, des événements tectoniques, magmatiques et hydrothermaux (Chelle-Michou et al., 2017; Li et al., 2017).

SAMothracE est basé sur la description des systèmes magmatisme-altération-veines trouvés dans le nord-est de la Grèce qui sont presque entièrement préservés. Trois hypothèses seront testées : (1) les différents stades des fluides sont liés à l'évolution tectonique de la région au cours de la subduction, les contraintes d'extension étant principalement à l'origine de la distribution des veines, (2) les systèmes porphyriques et épithermaux sont situés dans des roches recoupées par des failles régionales qui servent de conduits aux fluides minéralisateurs ultérieurs, et (3) les magmas sont montés en raison de failles de détachement de la croûte supérieure et plusieurs pulses granitiques ont généré des plutons composites à différentes profondeurs avec des chevauchements des cycles élémentaires correspondants.

Afin de répondre à ces questions, SAMothracE est divisé en quatre tâches interdépendantes :

- WP1 Travail de terrain extensif et géologie structurale dans la région de Thrace occidentale et l'île de Samothrace pour replacer les intrusions magmatiques et les systèmes de veines dans le contexte tectonique local et régional. L'échantillonnage sera assisté par des outils spectroscopiques portables pour assurer la présence des éléments d'intérêt et établir des cartes chimiques et minéralogiques,
- WP2 Géochimie des isotopes stables des sulfures (S et Pb) et des silicates (O et H) pour suivre les sources des principaux minéraux des différents systèmes magmatiques-hydrothermaux,
- WP3 Géochronologie des différents événements magmatiques (U-Pb sur zircon), des zones d'altération (Ar-Ar sur biotite, adularia, orthoclase, alunite et muscovite) et des dépôts filoniens (Re-Os sur molybdénite)
- WP4 Caractérisation des fluides dans les filons des gisements de type porphyrique et épithermal mais aussi dans les cavités miarolitiques par cathodoluminescence, microthermométrie, spectroscopie Raman et LA-ICPMS afin d'enregistrer l'évolution de la pression des fluides dans les systèmes et de suivre la mobilité et le fractionnement des éléments au cours des processus magmatiques-hydrothermaux.

Je porte la tâche 2 du WP1 sur les outils portables utiles comme aide à l'échantillonnage et cartographie élémentaire et minéralogique de terrain. Cela sera d'autant plus nécessaire dans les terrains difficiles d'accès de l'île de Samothrace, accessible uniquement par bateau et peu dotée en routes carrossables. Il est compliqué d'organiser une deuxième expédition si l'échantillonnage s'avère incomplet. Ce sera une nouvelle étape dans l'acquisition de compétences en logistique. Au moment de la rédaction de ce mémoire, ce projet ANR-DFG n'est pas encore accepté pour financement.

3.3 Lier l'espace des données chimiques à l'espace physique

Quand on parle de cartographie chimique, il est possible de penser à plusieurs types de représentations qui ne sont chacune ni complète, ni exclusive des autres. Il y a l'interprétation des données élémentaires en termes de minéralogie, on pourra le ranger sous le terme de « **minéralogie automatique** » même si les logiciels disponibles reposent encore sur un travail important d'interprétation par un être humain.

C'est la propagation de l'interprétation sur la surface de l'échantillon qui a été automatisée, pas l'interprétation elle-même. Ces cartes sont différentes des **cartes quantitatives** qui représentent pixel par pixel la quantité d'un élément. La cartographie minéralogique est indispensable à l'établissement d'une cartographie quantitative. Il y a ensuite l'**imagerie corrélative** qui, elle, se contente de superposer les informations. La colocalisation des différents types d'informations favorise les interprétations basées sur l'intégralité des données disponibles. Ces trois types d'images sont dans la liste des développements prévus et forment les trois premières parties de cette section. Elles seront suivies d'une partie présentant des **transferts possibles de méthodologies depuis la télédétection** et du travail nécessaire pour évoluer vers la représentation des données chimiques dans l'épaisseur de la **troisième dimension**.

3.3.1 Minéralogie « automatique »

Deux directions sont suivies en parallèle pour l'établissement de cartes minéralogiques. La première est MARCIA dont le principe et les raisons de son développement ont été présentés auparavant (§2.8.2) et dont les objectifs de développements sont présentés plus bas (§3.3.3). MARCIA se développera pour être une solution de corrélation d'images multitechniques. Le but est de pouvoir superposer des images contenant différents types d'informations : élémentaire, moléculaire, minéralogique, isotopique,... Les Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement ont un retard certain sur les Sciences du Vivant quant à la capacité et l'habitude de corréler les données.

La deuxième direction suivie est l'acquisition fin 2022 d'une solution MLA (Mineral Liberation Analysis) déployée sur le μ XRF Bruker et le MEB TESCAN. Le logiciel compatible avec les équipements du SCMEM est AMICS, développée par Bruker et commercialisée par Bruker sur μ XRF et par Hitachi sur MEB. Les solutions de ce type sont d'abord destinées à attribuer aux pixels des étiquettes correspondant à un type d'objet particulier. Généralement l'étiquette correspond à un nom de minéral mais il est possible de descendre au niveau des bandes de croissances de compositions différentes ou au contraire de rester sur une famille de minéraux voire une classe minéralogique.

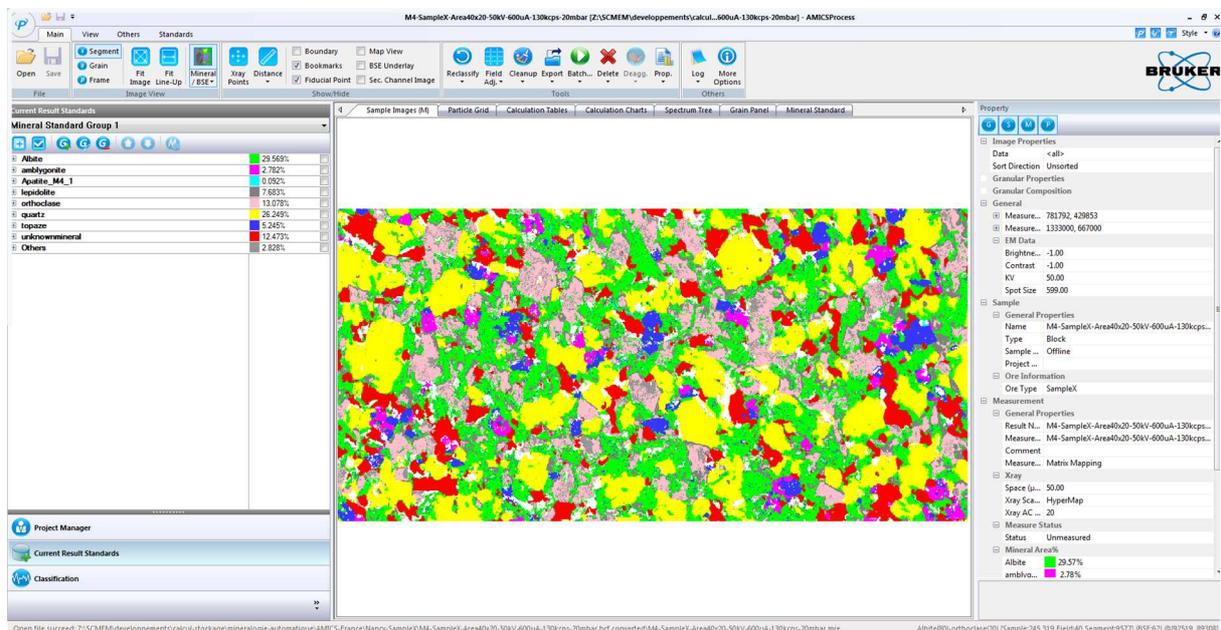


Figure 49 : capture d'écran de l'interface AMICS pour la classification des pixels d'une carotte du granite de Beauvoir analysée par μ XRF. Vert : albite, violet : amblygonite, bleu clair : apatite, gris foncé : lépidolite, rose : orthoclase, jaune : quartz, bleu foncé : topaze, rouge : minéral non reconnu, gris clair : pixels attribués à plus d'un minéral et blanc : pixels non-attribués

En plus de ces outils de classification, ces logiciels offrent des capacités d'analyse d'image pour extraire des relations géométriques entre minéraux sur un échantillon massif ou pour extraire des informations sur les grains pour les matériaux séparés. Dans le premier cas on pourra avoir des tailles de plages minérales homogènes, natures et proportions des voisins immédiats,... Dans le second cas on pourra évaluer le caractère mono ou pluriminéral d'un grain selon la taille du grain, évaluer le degré de libération d'un minéral particulier en fonction de la fraction granulométrique,... Ces outils ont été développés principalement pour la minéralurgie (Miller et al., 1982; Sutherland and Gottlieb, 1991) mais trouvent toute leur place pour les études pétrographiques en général (ex. : Holwell et al., 2017), sans se substituer à une étude préalable ou a posteriori avec des techniques plus classiques.

Quand elle est déployée sur MEB, cette solution logicielle permet également de procéder à des analyses plus fines comme des cartographies systématiques autour des zones ayant un niveau d'électrons rétrodiffusés choisi par l'utilisateur. Cela permet de connaître la structure de la roche autour de grains denses (cadre structural de l'or par exemple) ou de sélectionner les meilleures zones pour de la datation. Ce logiciel s'intégrera dans la liste des outils que les plateformes mettent à disposition des utilisateurs.

Ces deux logiciels doivent permettre de répondre aux besoins des utilisateurs. La solution commerciale se base sur de la correspondance de spectres et va demander à développer des bases de spectres de référence. Il y a donc un travail à faire en début de projet pour ceux qui nécessiteront ces logiciels, de manière à rassembler les échantillons qui permettront de prendre les mesures et préparer le traitement des données. C'est un travail à coordonner avec les plans de gestion des données des projets et de la plateforme pour permettre la réutilisation de ces spectres de référence.

3.3.2 Cartes quantitatives

Plusieurs outils permettent de faire des cartes quantitatives. Au SCMEM, il y a d'abord les outils des constructeurs : M4 et Esprit pour les appareils équipés de détecteurs Bruker et Aztec pour Oxford Instruments. Ces outils, comme pour AMICS, sont des logiciels propriétaires coûteux qui ne sont donc déployés que sur un faible nombre de postes. A ce jour, une carte quantitative établie avec Esprit/M4 ne permet d'utiliser qu'un seul programme de quantification sur l'ensemble de la carte. Cela ne fonctionne que si l'échantillon est constitué d'une seule classe minéralogique avec des minéraux de faible contraste chimique entre eux. Il devait y avoir à terme une possibilité de communication entre Esprit/M4 d'une part et AMICS d'autre part pour que la quantification soit adaptée à la minéralogie en chaque point.

Pour quantifier des cartes faites avec une microsonde, un MEB-EDS et/ou un dispositif LA-ICP-MS, il est possible d'utiliser XMapTools (Lanari et al., 2019, 2014). Cette solution est gratuite pour le domaine académique et fonctionne sous Matlab. Elle permet de produire des classifications, des cartes quantitatives et met à disposition des outils de géothermobarométrie. Ce logiciel a également été utilisé pour quantifier des données de type μ LIBS et μ XRF (Figure 50 ; Fabre et al., 2022). Les résultats souffrent toutefois de la difficulté à replacer les points de contrôle mesurés en microsonde, surtout pour les cartes établies en μ XRF. Dans ce cas particulier, deux effets se combinent : la profondeur d'analyse peut être très largement supérieure à celle de la microsonde et par ailleurs le tube à rayons-X n'étant pas toujours orthogonal à la surface de l'échantillon, on voit apparaître des effets de parallaxe. Enfin, le signal de μ XRF est très faible sur les éléments les plus légers qui sont aussi des majeurs des minéraux. Le signal est donc très faible au niveau des points de contrôle et le coefficient de proportionnalité entre signal et concentration calculé par XMapTools peut en souffrir (Figure 51 ; Fabre et al., 2022).

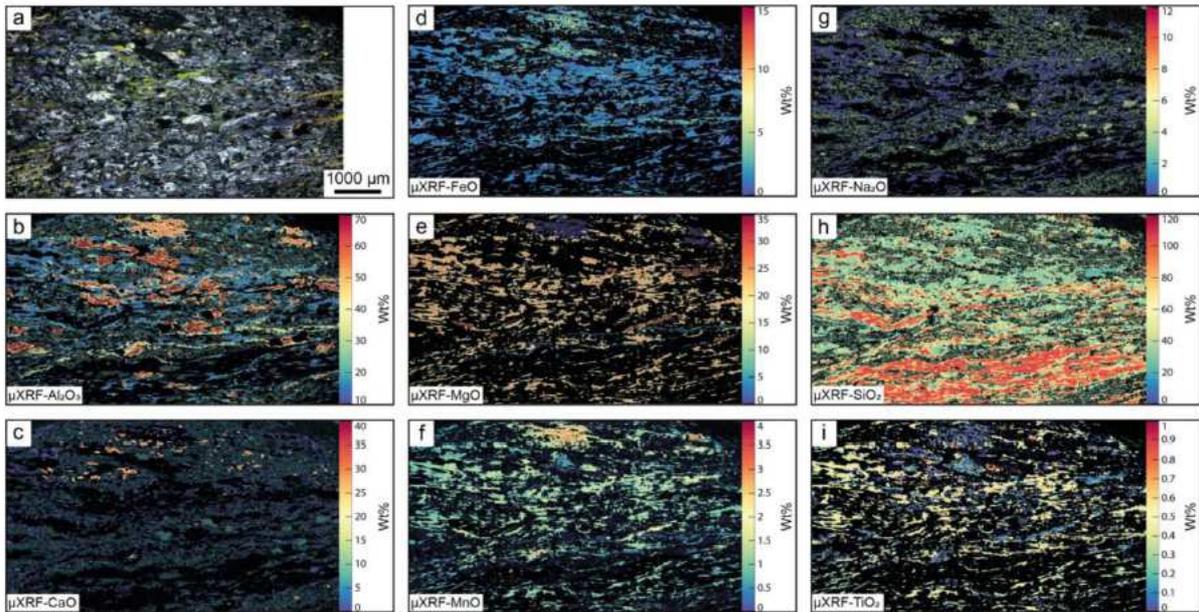


Figure 50 : (a) vue en lumière transmise (XPL). Cartes quantitatives μ XRF de Al_2O_3 (b), CaO (c), FeO (d), MgO (e), MnO (f), Na_2O (g), SiO_2 (h) and TiO_2 (i) échelles en poids% d'oxyde (Fabre et al., 2022).

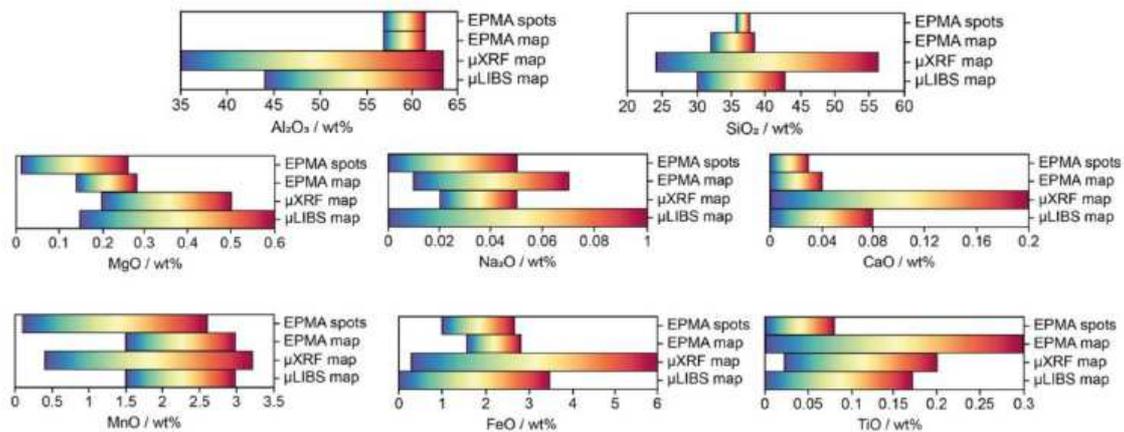


Figure 51 : Comparaison des dispersions des valeurs en poids% d'oxyde obtenus pour l'andalousite et calculées à partir des mesures ponctuelles en microsonde électronique (EPMA) ou en micro-imagerie (EPMA, μ XRF and μ LIBS). Chaque barre de couleur est normalisée entre les plus faibles (bleu) et les plus fortes (rouge) valeurs (Fabre et al., 2022).

Le SCMEM travaille à rendre l'accès aux logiciels M4/Esprit et AMICS possible à distance. Malgré ça, ils resteront peu disponibles car seuls trois postes de traitement des données sont prévus pour l'instant et un seul sera en accès à distance. De même XMapTools est un logiciel abouti et ergonomique mais il repose sur Matlab, logiciel auquel toutes les équipes n'ont pas nécessairement accès. Sans renoncer à aucune des solutions existantes, un travail exploratoire a été mené à partir de MARCIA pour réaliser des cartographies quantitatives au moins pour les cartes μ XRF (Stage M2 T. Malo). Pour l'instant, une étape via le logiciel M4 reste indispensable mais un couplage avec la librairie python pxrf (§2.3.2) devrait permettre de s'en passer, pourvu qu'on parvienne à mesurer le spectre d'émission de l'ensemble tube à rayon-X/polycapillaire/filtre du μ XRF.

3.3.3 Imagerie corrélative

L'imagerie corrélative est la discipline par laquelle on produit de la superposition de données pour que les informations de différents types puissent se compléter l'une l'autre pixel à pixel. On aboutit alors à une information plus complète que celle issue des images séparées (Guérin et al., 2019). Cette complétion de l'information est ce qui pousse la plupart des chercheurs à accéder à plusieurs techniques pour analyser un même échantillon. Dans le cas des imageries, le processus est optimisé pour les images et la représentation de ces piles d'images. La biologie est à la pointe de ces développements et les Géosciences un acteur mineur (Figure 52).



Figure 52 : champs scientifiques classés par nombre d'articles suivant la recherche corrélative imaging (sans guillemets) dans tous les champs des publications dans WebOfScience. La biologie arrive de loin première. Les Géosciences arrivent dernières et ne sont visibles que si au moins 25 ensembles sont représentés.

MARCIA est un outil dont les objectifs de développement sont d'avoir une librairie python d'imagerie corrélative. Pour l'instant elle s'utilise en ligne de commande. L'absence d'interface graphique est une des limites à son utilisation. Un stage de 3^{ème} année de Licence en Informatique (K. Bouhadoun) est en cours au moment de la rédaction de ce mémoire pour produire une interface graphique (Figure 53).

MARCIA crée des masques en fonction d'une série de conditions « ET » faites sur une ou plusieurs images (§2.8.1). En pratique, cela demande à l'utilisateur de conserver en mémoire la répartition spatiale d'un grand nombre de paramètres simultanément. C'est un effort qui devient difficile au-delà de 4 à 5 images. Apporter une aide est donc nécessaire, sans enlever le pouvoir décisionnaire de l'utilisateur. Il devient donc utile de proposer des solutions mathématiques de réduction de la dimension du jeu de données et de classification dans l'espace chimique. Un stage est en cours (H. Cognot, L3 informatique) pour rechercher dans chaque image, à partir de l'histogramme des intensités, le nombre de populations et l'intervalle correspondant à chacune.

Une fois ces deux développements réalisés, il sera possible de sélectionner des pixels sur l'interface graphique et d'appliquer l'outil d'étude des histogrammes sur ce seul jeu de données, produisant ainsi des seuils adaptés à la zone sélectionnée par l'utilisateur. Il est possible également de proposer des approches supervisées et non-supervisées de classification des pixels. Les groupes ainsi créés pourraient être utilisés pour générer des histogrammes partiels dont on pourrait, une fois de plus, extraire des gammes de valeurs élément par élément. Cette problématique de classification des

données d'imagerie hyperspectrale rejoint le travail débuté sur les spectres μ LIBS (Nardecchia et al., 2020 ; §2.7.1).

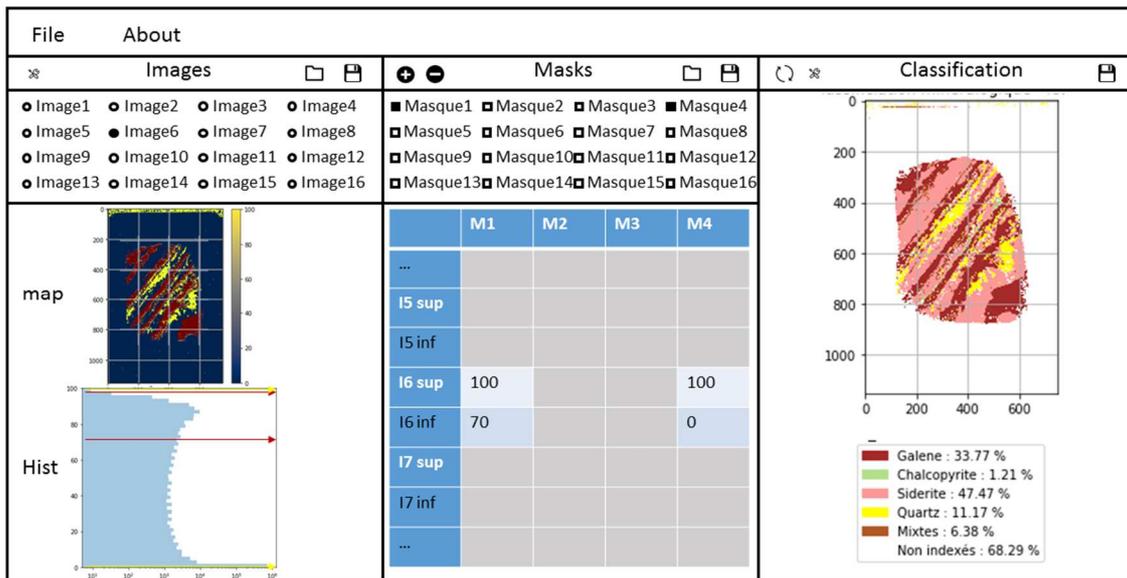


Figure 53 : extrait du cahier des charges pour la réalisation de l'interface graphique de MARCIA.

Une autre limite actuelle de MARCIA est la nécessité d'utiliser des images parfaitement superposables. A terme, il faudra pouvoir entrer toutes les données, images ou cubes de données, quelles que soient leurs dimensions, orientation, résolution spatiale, résolution spectrale. Gérer n'importe quel format d'image permettrait de superposer et utiliser ensemble les données issues de techniques analytiques différentes : XRF, MEB, EPMA, Raman, IR, LA-ICP-MS, microscopies optiques,... Un stage de M2 Mathématiques-Informatique (T. Malo) a permis de tester des routines de superposition. Le travail a été poursuivi en partie par une doctorante (C. Korbel) et ce qui a été développé jusque-là sera intégré à la librairie lors d'un stage ingénieur de niveau Bac+3 (T. Mayer). Il y a un travail de gestion des données d'entrée à produire pour laisser l'utilisateur choisir l'orientation et la dimension des images de sortie en fonction des données d'entrée, de la RAM dont il dispose et de la puissance de calcul de l'ordinateur ou le cluster sur lequel il travaille. Ce travail de déformation des données dans le domaine de l'espace physique par transformation affine pour les faire correspondre entre elles doit se faire par l'utilisation de points de repère donnés par l'utilisateur. Il est le seul à connaître suffisamment l'échantillon pour identifier ces points de repère sur des images ne contenant pas le même type d'information. Le redimensionnement d'une image hyperspectrale sera un objet de travail important car les images unitaires d'un cube de données ne peuvent pas être considérées comme étant indépendantes les unes des autres. Si une interpolation est nécessaire, elle doit tenir compte à la fois des dimensions spatiales et spectrale.

Interface graphique, aide à l'établissement des seuils, outil de diagnostic des pixels affectés à plusieurs masques, gestion des images d'orientation, dimension et résolution spatiales différentes sont donc les principaux points de développement prévus pour MARCIA à court-moyen terme.

3.3.4 Tirer parti des développements en télédétection

Le terme « imagerie hyperspectrale » peut être compris de deux manières. Il s'agit d'une part de l'ensemble des techniques produisant en chaque pixel d'une image un grand nombre de valeurs correspondant chacune à des bandes spectrales étroites et continues. Cette définition inclue les images XRF, MEB-EDS, LIBS, Raman, IR,... Par ailleurs, parmi ces techniques, seules les images IR sont réalisables en télédétection car l'irradiation solaire suffit à les générer là où les autres requièrent un

bombardement de la matière avec des particules qui ne sont pas disponibles ou pas assez disponibles dans le rayonnement solaire. La deuxième acceptation du terme « imagerie hyperspectrale » est donc synonyme d'imagerie IR, en conservant le caractère nombreux et continu des bandes spectrales contenues dans l'image. Les capteurs IR ont connu des développements techniques leur permettant d'être déployés en laboratoire (Hunt, 1977; Hunt and Ashley, 1979), puis en télédétection aéroportée avant d'être disponible en satellitaire (Vane and Goetz, 1988), sur le terrain et enfin sur drone. Les scientifiques de ce domaine spectral ont donc développé des méthodes de traitement permettant d'utiliser des données multispectrales (bandes peu nombreuses et possiblement discontinues) embarquées et de les corrélérer aux données hyperspectrales obtenues en laboratoire ou au sol.

Dans la liste des procédés de traitement des images en télédétection, il y a les images composites, les rapports de bandes, les analyses en composantes principales qui sont toutes plus ou moins utilisées en imagerie élémentaire avec des images en superposition de plusieurs couleurs (Figure 43), les rapports élémentaires (ex. : Fe#) et les ACP, couramment utilisées également. Certains types de traitement ne sont toutefois pas sortis du domaine de la télédétection, par exemple les Feature-oriented Principal Component Selection (FPCS). Ce traitement consiste à examiner le tableau des corrélations variables-facteurs d'une ACP sur la base de bandes spectrales choisies pour leur correspondance aux signatures spectrales théoriques de cibles spécifiques (par exemple un minéral). L'étude de ce tableau permet de savoir quelle image propre concentrera les informations relatives à une cible en particulier. Un aspect important de cette approche est qu'elle prédit si, dans cette image, ce sont les pixels sombres ou brillants qui correspondent à la présence de la cible (Loughlin, 1991; Crósta et al., 2003; Honarmand et al., 2012). Cette approche se base sur des images de bandes spectrales. Or, une image construite à partir d'une technique hyperspectrale peut être comparée à l'image d'une bande spectrale de la même technique. L'image d'un élément en EDS/EDX correspond à l'image d'une bande spectrale. C'est même la définition des images en ROI. Ceci reste vrai pour des images Raman ou FTIR. Les ACP sur les piles d'images élémentaires sont parfois difficiles à interpréter. Bien qu'il s'agisse d'une ACP, la FPCS ne doit pas être comprise comme une réduction de dimension car il y a autant de composantes principales que de variables. L'ACP classique, elle, est une approche holistique de l'échantillon pour réduire la dimensionalité du jeu de données. Chaque composante principale contient à la fois des corrélations et des anti-corrélations. Avec une ACP classique, il est difficile de savoir sur quelle composante principale un minéral sortira et s'il sortira en brillant ou en sombre. En outre, une composante principale dans ce cas pourra résumer l'information de plusieurs minéraux. Dit plus simplement, les ACP classiques sont trop compactes pour l'expression minéralogique d'un échantillon. D'autres méthodes du type factorisation de matrice non-négative peuvent être utilisées pour y remédier mais leur initialisation et le choix des paramètres rendent ces méthodes moins reproductible que l'ACP (Berry et al., 2007).

En ce qui concerne l'utilisation complète du spectre en chaque point, là aussi, les techniques de télédétection ont produit une science importante, que ce soit pour le démélange des signaux (Tompkins et al., 1997; Dennison and Roberts, 2003; Zortea and Plaza, 2009), ou la recherche de la meilleure correspondance dans une base de données (van der Meer and Bakker, 1997; Kruse et al., 2003; Hecker et al., 2008). Il serait dommage de ne pas profiter du gros travail méthodologique produit depuis des décennies en télédétection.

3.3.5 Étendre en trois dimensions : imagerie XRF, tomographie et carottes

Il est possible d'étendre une information obtenue en surface d'un échantillon à condition qu'une correspondance puisse être établie entre ce signal de surface et un autre signal détectable en trois dimensions. Pour les objets géologiques, les densités étant contrastées, la tomographie d'absorption des rayons X (XCT) peut être efficace. Les couplages techniques électroniques-XCT (Arif et al., 2021; Warlo et al., 2021; Buyse et al., 2023) et XRF-XCT (Cioacă et al., 2020; Luth et al., 2022) sont les plus fréquemment proposés, même si d'autres possibilités ont été testées (Andersson et al., 2022). Là où

l'imagerie corrélative 2D se contente de superposer dans un même pixel l'information issue de plusieurs techniques, le couplage avec la XCT fait ce travail sur la surface de l'échantillon et ajoute une étape de propagation des données dans la troisième dimension. Cette étape n'est pas simple car les valeurs en chaque voxel pour une même phase peuvent varier avec la profondeur, par exemple à cause des phénomènes de durcissement du faisceau (Herman, 1979; Ketcham and Hanna, 2014). Il y a donc un important travail de développement si on veut pouvoir appliquer ces combinaisons de techniques à des objets dont les constituants n'ont pas des différences de densité très importantes.

Le travail de thèse de Said Sadeg sur le tri des informations enregistrées en μ XRF (§2.8.4) est dédié à la recherche de la corrélation entre le signal XRF *sensu stricto* (composition chimique élémentaire) d'une part et les diffusés d'autre part (ligne de base, Compton, Rayleigh). Or, l'intensité de la diffusion des rayons X et l'absorption des rayons X (XCT) par un matériau sont liées à sa densité électronique. On a donc ici un moyen de corréler XRF et XCT (Figure 54).

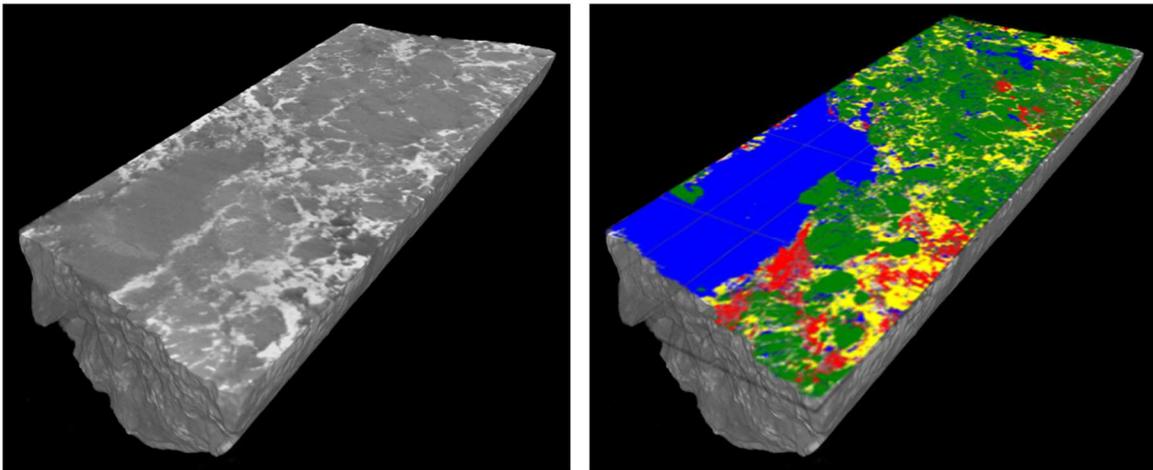


Figure 54 : à gauche, tomographie d'une demi-carotte d'un forage de Siilinjärvi (Finlande). A droite, nappage sur la surface plane de l'échantillon de l'interprétation minéralogique faite à partir des images de μ XRF.

La propagation de l'information vers la profondeur est un travail qui sort de notre domaine de compétence pour l'instant. Pour parvenir à avancer, un consortium est en cours de création avec quatre partenaires :

- GeoRessources, avec ses compétences pour lier XRF et signal de tomographie à la surface de l'échantillon.
- Le Fraunhofer de Fürth, spécialisé en tomographie qui s'occupera de la propagation dans la troisième dimension
- Ingen, entreprise dijonnaise qui possède les compétences pour napper les informations de surface sur un objet 3D et apportera en plus des données du domaine SWIR
- Beak Consultants GmbH qui fait du service aux entreprises minières et apportera sa connaissance des besoins des opérateurs miniers

Les deux partenaires privés se partageront les possibilités de commercialisation de la solution technique sous licence. Le consortium pense postuler à un appel de type KIC Upscaling auprès de l'EIT Raw Materials.

3.4 Chimométrie, apprentissage machine et intelligence artificielle

Les techniques d'analyses bénéficient de nombreux développements de la part des constructeurs. La stimulation du signal, le déplacement de l'objet ou du faisceau, l'acquisition du signal, tous se sont améliorés, menant à des données de plus en plus volumineuses. Il devient illusoire de vouloir les traiter manuellement. Les logiciels de traitement des données donnent donc fréquemment accès à des outils permettant de tirer le meilleur parti de l'information présente en chaque point d'une carte. En général, il est proposé de soustraire une ligne de base, d'ajuster des pics avec des fonctions mathématiques, d'enlever des pics parasites, par exemple de la fluorescence en Raman, et parfois de quantifier un paramètre. Cependant, il est possible d'aller beaucoup plus loin que ces premiers traitements. La science des données propose de nombreuses possibilités pour extraire de l'information d'un jeu de données de grandes dimensions. Récemment, l'expression intelligence artificielle s'est imposée pour rassembler l'ensemble de ces techniques sous un vocable unique, assez mal défini (Wang, 2019), au risque de perdre de la clarté sur le type de traitement appliqué (Figure 55). Ces techniques peuvent être regroupées en trois grands ensembles

Les méthodes chimométriques sont l'ensemble des méthodes mathématiques, statistiques et informatiques pour aider à la collecte, à la validation et à la structuration des résultats d'analyse (Ducauze, 2014). Ces méthodes intègrent plusieurs approches fondamentales issues des mathématiques : réduction en dimension de données (Marchetti et al., 2020), classifications (Offroy et al., 2015a), démixage (Piqueras et al., 2013), modélisation (Devos et al., 2019), prédiction (Liu et al., 2017), fusion de données (Offroy et al., 2015b) ou encore topologie (Offroy and Duponchel, 2016).

La modélisation mathématique se base sur la description de processus techniques ou scientifiques complexes à travers des équations mathématiques concises. Elle est utilisée dans les cas où la détection et/ou la performance est difficile à atteindre. Ce n'est pas une méthode fréquemment utilisée avec les données spectroscopiques.

Les techniques d'apprentissage automatique, enfin, forment la dernière classe des méthodes de l'intelligence artificielle. C'est un groupe de méthodes très vaste qui permet de dépasser les limites de la formulation explicite des phénomènes à observer. Au lieu de nécessiter cette formulation, le système est construit pour l'extraire lui-même du jeu de données. Le système apprend et détermine les paramètres des données d'entrée qui sont pertinents pour la tâche qui lui est assignée (Goodfellow et al., 2016). C'est un domaine en pleine expansion en spectroscopie (Meza Ramirez et al., 2021).

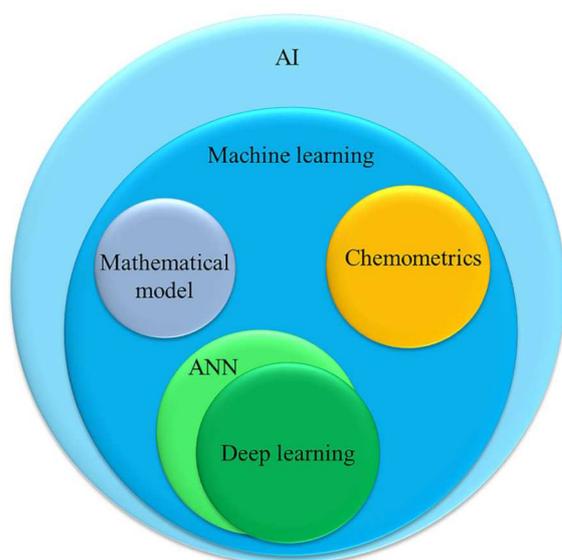


Figure 55 : Les différentes composantes de l'intelligence artificielle (Wang et al., 2022)

Une partie de ces techniques sera utilisée dans mon projet de recherche. Elles font l'objet des sections suivantes.

3.4.1 Automatiser le comptage de points

Le comptage de point est une méthode ancienne établie pour obtenir les proportions modales des minéraux dans un échantillon (Chayes, 1949). C'est une technique laborieuse pour tous les utilisateurs du fait de leur caractère chronophage, mais applicables sur les échantillons qui ne peuvent être broyés pour être analysés en XRD. Le caractère répétitif a conduit à son automatisation en MEB (Minnis, 1984) ; ce qui a été le début de la minéralogie automatique. Aujourd'hui, il est possible de procéder à des analyses d'images pour contourner les limites du comptage de points (Plas and Tobi, 1965; Neilson and Brockman, 1977; Vermeesch, 2018). Cela se fait à partir d'images spectrales infrarouges, XRF ou EDS ou LIBS. Cela génère toutefois des quantités de données extrêmement importantes (x100 valeurs par point en IR, x1000 en XRF et x10000 en LIBS). Chaque carte comporte plusieurs millions de spectres, ce qui la rend difficilement manipulable et chaque pixel contient un spectre ayant un rapport signal/bruit assez médiocre. Tout cela représente un coût important en temps d'analyse par l'utilisateur, en mémoire informatique et se fait au détriment du nombre d'échantillons investigués, impactant la représentativité globale de l'étude. Pour les études qui nécessitent d'analyser un grand nombre d'échantillons, il serait donc utile de pouvoir revenir à un comptage de points automatisé. L'objectif est de se baser sur moins de points par lame mais chacun ayant un bon rapport signal/bruit et réalisé sur une grille régulière non-jointive comme fait traditionnellement à la main sous microscope optique. La qualité du rapport signal sur bruit devrait permettre de réduire la part de travail aujourd'hui dévolue à l'utilisateur tout en assurant la qualité de l'interprétation minéralogique.

Une action en ce sens dont je suis le porteur a été soumis au PEPR Sous-Sol dans le Projet Ciblé N°5 « Technologies innovantes et durables » dans lequel je suis responsable du WP2, avec Solène Touzé (BRGM). Le projet propose plusieurs actions :

- La première est de créer une collection physique d'environ 300 échantillons de roches du territoire français. Chacun sera préparé sous forme d'un bloc, d'une tranche sciée, d'une lame épaisse polie, d'une lame mince polie et d'une poudre. Ces échantillons seront disponibles au prêt sous condition de partage des données produites.
- A cette collection sera associée une base de données avec les photographies du bloc, de la tranche et des lames. Seront aussi incluses les cartographies μ XRF de la tranche et MEB-EDS-BSE de la lame mince. Les cartographies μ XRF et MEB-EDS seront également traitées avec MARCIA et AMICS pour produire des cartes minéralogiques.
- Sur la base de ces cartes minéralogiques, des sous-échantillonnages des cartes hyperspectrales seront faits pour chaque minéral identifié dans l'échantillon. Cette fonctionnalité est déjà disponible dans MARCIA. Les pixels de ces jeux de données homogènes pourront être regroupés pour produire un grand nombre de spectres de référence pour chaque minéral. Un spectre de bon rapport signal sur bruit sur les éléments majeurs et mineurs demande une mesure d'une dizaine de secondes. Les pixels d'une carte sont mesurés pendant environ 20ms. En moyennant le signal sur 500 pixels de la même phase d'une carte, on peut donc avoir un spectre de référence. Avec 20 μ m de résolution spatiale (μ XRF) et en indexant 80% des 2 millions de pixels d'une carte d'une lame mince (2,5cm x 3,5 cm), on peut obtenir 3500 spectres de référence. En réalisant 300 cartes, on peut donc obtenir un million de spectres de référence.
- Un algorithme de comparaison des spectres sera écrit pour faire des calculs de meilleure correspondance pour un spectre expérimental inconnu par rapport à la base de données des spectres de référence. Ce sont des techniques déjà disponibles dans la littérature et mises en œuvre dans AMICS, mais également dans d'autres logiciels de spectroscopie (ENVI, TSG, EZ-ID,...)

- Un second algorithme sera établi pour calculer des fonctions de transfert. Un même point d'un échantillon produira deux spectres différents si il est mesuré avec des appareils différents, par exemples deux MEB de constructeurs différents. Cela veut dire que la base de données spectrales obtenue avec notre μ XRF et notre MEB ne pourra pas être directement utilisée pour identifier des mesures faites sur un autre appareil. L'objectif de la fonction de transfert est de résoudre ce problème. En utilisant une sélection d'échantillons de la collection, on pourra avoir des mesures communes entre nos appareils utilisés pour construire la base de données et l'appareil sur lequel on veut compter des points sur un nouvel échantillon. La fonction de transfert utilisera ces données acquises avec les deux systèmes pour transférer la base de données. Chaque spectre qu'elle contient sera donc reformaté pour faire comme si il avait été acquis avec ce nouvel appareil. Cet algorithme n'existe pas à ma connaissance mais si nous parvenons à le construire, alors toute équipe ayant un MEB-EDS ou un μ XRF pourra utiliser la base de données et l'algorithme de comparaison pour faire du comptage de points automatique sur sa propre plateforme.

J'ai proposé et je serai le porteur de ce projet qui inclut également un ingénieur d'étude à recruter, A. Lecomte et L. Salsi, ingénieurs d'étude du SCMEM, E.-H. Djerroune du CRAN et Sylvain Delchini du BRGM et il bénéficiera du soutien d'un doctorant commun au CRAN et au BRGM, basé au CRAN et travaillant sur la fusion des données spectrales.

A partir de ces outils, de nombreux ponts seront possibles vers les autres Projets Ciblés du PEPR tant pour contribuer à la collection d'échantillons que pour bénéficier du développement ensuite, vers les projets spécifiques de nos LabComs, des projets ANR ou Européens et vers l'enseignement. La base de données des spectres de référence sera également une source utile de données étiquetées pour travailler sur des modèles d'intelligence artificielle. Au moment de la rédaction de ce mémoire, ce projet ANR n'est pas formellement accepté pour financement.

3.4.2 Compléter la gamme de données : projet ANR AISLE

L'environnement analytique de Nancy est très performant. La plupart des éléments, minéraux, molécules et isotopes sont détectables sur échantillon homogénéisé ou en analyse ponctuelle. Il y a cependant pour les éléments les plus légers, notamment de H à F, des difficultés analytiques que les techniques MEB, XRF, SIMS ou LA-ICP-MS ne peuvent pas ou difficilement surmonter. Il est toutefois possible de les mesurer avec un dispositif de type μ LIBS (Figure 56). Nancy a été une des places du développement de cette technique (Fabre et al., 1999, 2002).

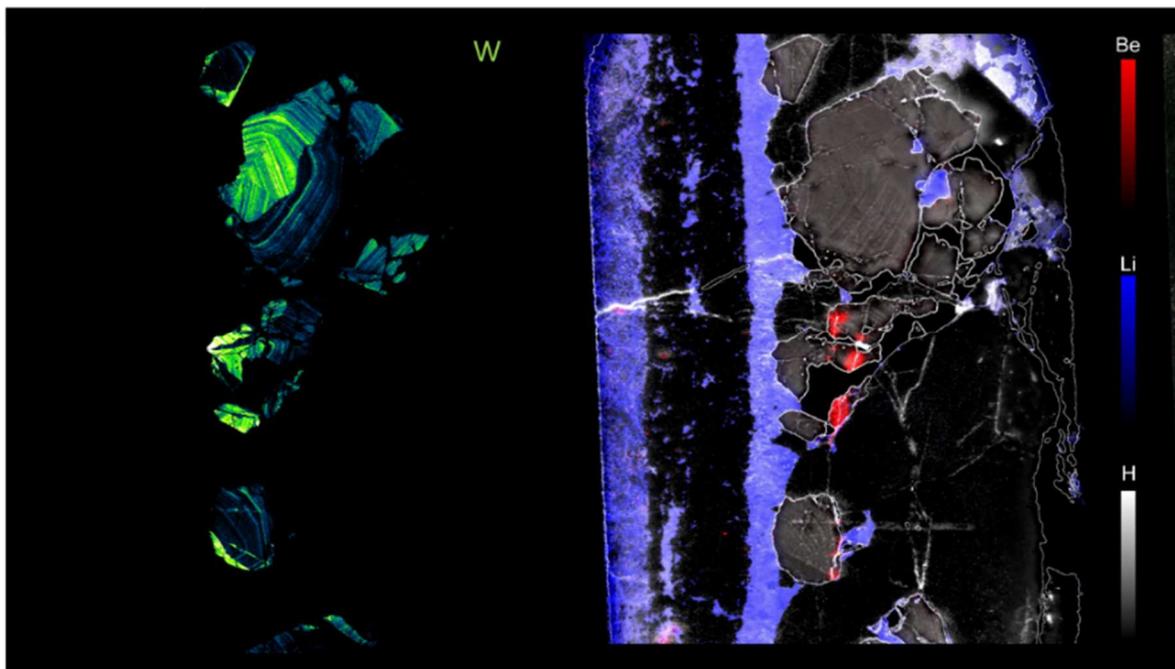


Figure 56 : image μ LIBS pour un test sur micas lithinifères de gisements à W-Sn de classe mondiale dans le cadre de la Thèse de H. Legros (Legros, 2017). Données C. Fabre, non publiées acquises à l'ILM, Lyon.

Un projet ANR AISLE (Advanced Imaging of Strategic Light Elements) porté par C. Fabre a été déposé pour travailler sur les éléments les plus légers, notamment le lithium et le béryllium, et sur leur quantification par μ LIBS. Ce projet sur 4 ans est porté par GeoRessources et a comme partenaires le LASIRe (Lille) et l'ILM (Lyon). Le projet est découpé en 4 lots :

Le WP1 se focalisera sur la sélection des échantillons et la validation croisée des analyses. Les échantillons de référence seront des monominéraux avec des teneurs attendues élevées en éléments légers (Li, Be et C) ainsi que des assemblages de minéraux de tailles variables préparés sous forme de lames minces. Ces échantillons seront caractérisés par des analyses ponctuelles et des images à l'aide de la microsonde électronique, du MEB et du μ XRF. Ces données serviront d'étalon pour la validation des images μ LIBS et l'ajustement des paramètres techniques lors de l'augmentation de la fréquence du laser de 100Hz à 1 kHz.

Le WP2 est celui dans lequel sera conduite l'amélioration du dispositif μ LIBS avec le passage à une fréquence d'acquisition de 1 kHz et une diminution de la résolution spatiale sous les 10 μ m. Une fois les paramètres optimaux trouvés, le dispositif sera utilisé pour acquérir une base de données spectrales qui servira de référence dans le WP3. Enfin, le travail se poursuivra par une approche quantitative de l'imagerie des éléments légers.

Le WP3 se penche sur les approches d'Intelligence Artificielle (IA) pour la détection des phases d'intérêt (Nardecchia et al., 2020; Herreyre et al., 2023): Les techniques d'IA consistent en des réseaux neuronaux convolutifs à intégrer dans le logiciel d'imagerie μ LIBS existant (LASMap, ILM).

Le WP4 sera le lieu de la validation de l'imagerie μ LIBS : tests sur des échantillons de roches contenant des minéraux porteurs de Li, Be et/ou C autres que ceux inclus dans les WP précédents et ouverture à de nouveaux matériaux pour la détection d'autres phases d'intérêt (carbone dans les alliages, éléments de transition, terres rares dans les aimants...).

Dans ce projet, je serai en charge de rassembler les échantillons de référence et ceux d'intérêt pour les ressources en Li et Be. J'assurerai aussi les analyses de caractérisation en vue de la validation croisée avec les cartographies μ LIBS. Au moment de la rédaction de ce mémoire, ce projet ANR n'est pas accepté pour financement.

Il est prévu de dupliquer l'outil de μ LIBS au sein du SCMEM sur des financements issus de la récupération de frais de gestion de projets européens et avec des fonds propres. Cet équipement sera un outil d'envergure nationale disponible pour les Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement que l'ILM peine à accueillir du fait d'une demande trop importante tous secteurs scientifiques confondus.

3.4.3 Dépasser les limites de résolution spatiale

Les techniques d'imagerie sont souvent bridées par des phénomènes physiques qui semblent indépassables : les limites de diffraction en microscopie optique, en IR et en Raman, la taille de la poire d'interaction en MEB et microsonde électronique. Ces limites peuvent être améliorées par des procédés physiques dans une certaine mesure (Carr, 2001) mais elles ne sont généralement pas significativement dépassées. Il y a cependant des possibilités mathématiques de dépasser la résolution minimale si on dispose d'images acquises à basse résolution et décalées entre elles de distances inférieures à la taille du pixel (Peleg et al., 1987; Keren et al., 1988; Elad and Feuer, 1997).

Il est possible de construire ces images en faisant un suréchantillonnage de l'image lors de l'acquisition. Le suréchantillonnage consiste à prendre des points de mesure séparés d'une distance inférieure à celle de la taille du faisceau. Bien que la reconstruction aboutisse à une image avec une taille de pixel inférieure à la taille du faisceau, le signal contenu dans ce pixel n'est pas issu uniquement de ce pixel mais également des pixels alentours. On a donc un flou qui se crée aux bordures des discontinuités de l'échantillon. Les techniques de superrésolution permettent de ne conserver en chaque pixel que l'information issue de la surface correspondant effectivement au pixel, même si il est inférieur en taille à celle du faisceau. Le résultat sur des motifs en Si sur un substrat en Ta, et la différence entre suréchantillonnage et superrésolution, sont visibles dans la Figure 57.

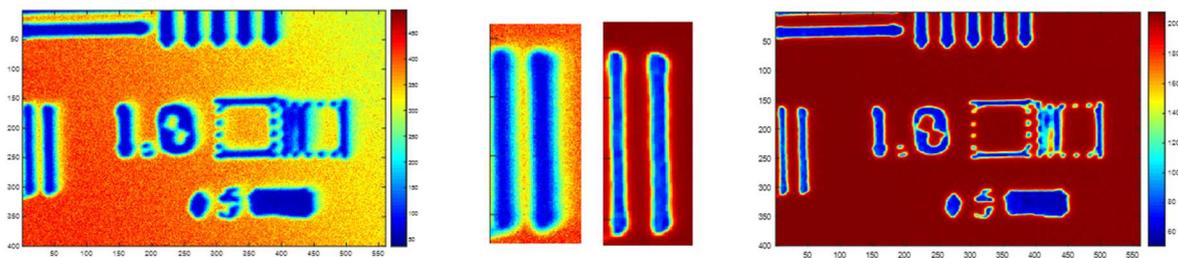


Figure 57 : images obtenues par microsonde électronique. A gauche, image suréchantillonnée (un point d'acquisition tous les 0,1 μ m avec un faisceau de 2 μ m de diamètre). A droite, image superrésolue (reconstruite comme si il y avait un point d'acquisition tous les 0,1 μ m avec un faisceau de 0,1 μ m de diamètre). Au centre, zooms sur les barres verticales situées à gauche des images, d'une largeur de 1,5 μ m chacune. Traitement des données M. Offroy.

Un projet TRANSFUSION (Techniques de chimimétrie ANvancée de FUSion de données pour repouSser les limites d'analyse d'appareils conventiONnels) en ce sens a été déposé par M. Offroy (LIEC) pour travailler à la superrésolution sur les plateformes techniques des membres de l'Institut Carnot ICEEL. J'y intervins au titre du SCMEM avec en apport les premiers résultats obtenus avec M. Offroy sur microsonde électronique. Au moment de la rédaction de ce mémoire, ce projet Carnot n'est pas formellement accepté pour financement.

Avec ce projet, il devient envisageable de travailler avec une microsonde à filament W, outil présentant la plus grande stabilité et permettant des courants de sonde très élevés, à tension élevée pour stimuler des éléments lourds et de conserver, voire d'améliorer la résolution spatiale par rapport à une microsonde à canon FEG. Briser la limite de la poire d'interaction pour aller observer des détails infra micrométriques avec l'appareil quantitatif de référence en Sciences de la Terre serait une révolution.

3.4.4 Gérer les discontinuités

Enfin, les techniques des projets ci-dessus apportent de grandes avancées en données de référence, en types d'information accessibles et en traitement des images. Cependant, lors de la superposition des images, une difficulté rencontrée lors de nos premiers tests tient à la gestion des discontinuités. Cela a été observé lors du stage M2 de T. Malo qui a travaillé sur les canaux de couleur d'une unique image. Les canaux rouge, vert et bleu ont été séparés. Le rouge a été conservé intact, le bleu a vu sa résolution spatiale divisée par deux et le vert a subi une distorsion transformant l'image rectangulaire en un trapèze inclus dans un rectangle. Ces changements sur les canaux de couleurs simulent des différences de résolution spatiale et de géométrie d'acquisition des données.

Les trois canaux ont ensuite été transformés pour correspondre à l'image présentant la plus faible résolution spatiale (canal bleu), ceci afin de ne pas ajouter des étapes d'interpolation entre pixels au sein de l'image la plus petite et de ne prendre en compte que les effets de correction de la déformation. Il en résulte une image reconstruite globalement bonne mais avec des effets de bord indésirables au niveau des discontinuités (Figure 58).

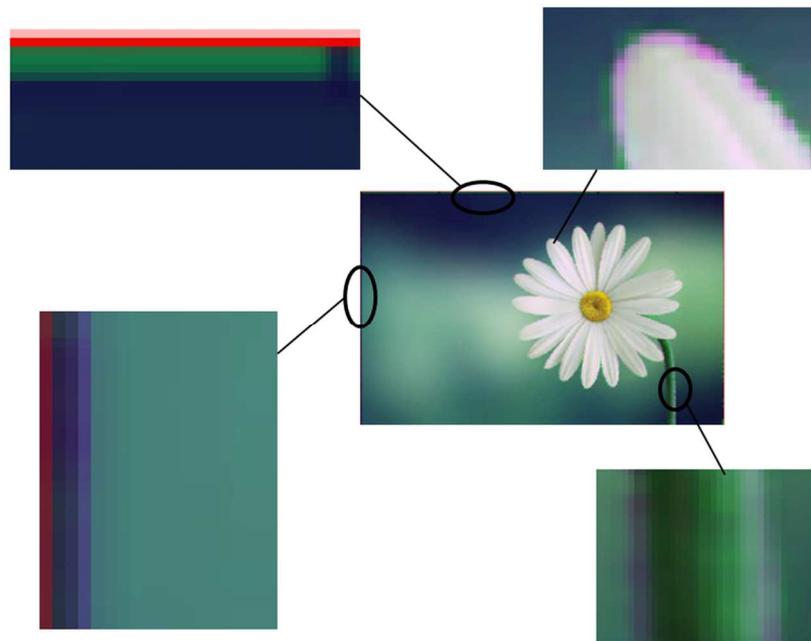


Figure 58 : effets indésirables au niveau des discontinuités lors de la reconstruction d'une image dont les trois canaux de couleur ont été séparés, déformés indépendamment les uns des autres et superposés à nouveau. Stage M2 T. Malo.

La présence d'un bord pas parfaitement superposable peut avoir plusieurs origines. La première est, comme dans notre cas, une erreur introduite dans le calcul des nouvelles coordonnées depuis l'image déformée vers l'image redressée. La correction de distorsion est faite par une simple fonction affine basée sur l'identification de points de repères sur l'image initiale et sur l'image sur laquelle on veut la superposer. Cette erreur peut être approximée à partir de la connaissance des erreurs de positionnement des points de repère.

La deuxième origine de bords non superposables peut venir d'une différence de technique analytique. Une image μ XRF peut intégrer une grande profondeur de l'échantillon (plusieurs centaines de μm pour les éléments détectés sur des raies de haute énergie comme Sb) alors qu'une image issue de techniques électroniques restera une image des premiers micromètres de l'échantillon. Cette erreur peut être reconnue par les spécialistes des techniques concernées.

Enfin, une non-superposition des discontinuités peut aussi être une information réelle provenant de l'échantillon, comme un front de diffusion ou de réaction entre deux minéraux. C'est en excluant les deux premières hypothèses qu'il sera possible d'asseoir la dernière. Je compte travailler à la gestion des discontinuités et je pense que l'équipe la mieux armée pour m'aider dans cette direction est l'équipe RING de GeoRessources qui modélise au quotidien ces discontinuités en 3D.

3.5 Bien former les bonnes personnes

Les Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement forment des étudiants en utilisant le travail de terrain comme situation intégratrice principale et récurrente au cours de la formation (Figure 59). Cela rend cette filière très peu accueillante aux handicaps, le terrain étant souvent une zone d'étude hors sentiers, proche d'escarpements, loin des accès de secours éventuels, ou à l'inverse avec des engins dangereux à proximité quand il s'agit de visites de chantiers, carrières ou mines. Dans ces conditions, des difficultés de mobilité, de perception ou des lenteurs ou limites cognitives représentent des risques pour les personnes concernées ou leur équipe. Pour pallier cette situation, des équipes pédagogiques ont développé des terrains en réalité virtuelle (Baughman et al., 2021; Donnelly et al., 2021) et proposé des manières aménagées d'aborder le travail de terrain. C'est une étape intéressante mais qui ne peut pas répondre seule à l'accueil des handicaps (Lawrence and Dowey, 2022). En effet, la réalité virtuelle et les sorties aménagées ne permettent pas d'acquérir les compétences acquises par les autres étudiants qui vont sur un terrain normal. On remplace le terrain par un substitut de terrain moins efficace. Par ailleurs, on observe que de nombreuses personnes formées en Géosciences n'ont pas de travail de terrain pendant leur vie professionnelle et que les personnes qui acquièrent un handicap pendant leur vie professionnelle ne doivent pas nécessairement changer de domaine d'activité. C'est donc le terrain qui est un filtre à la formation des personnes en situation de handicap et pas le handicap qui empêche de travailler en Géosciences (Atchison and Libarkin, 2016; Stokes et al., 2019). Enfin, il y a de nombreux étudiants sans handicap qui ne s'orientent pas vers les Géosciences justement parce que le terrain est quelque chose qui les repousse. Il y a donc de l'espace pour une nouvelle filière de formation qui centrerait ses situations intégratrices sur autre chose que le terrain et apporterait des compétences que les étudiants qui choisissent le terrain n'ont pas le temps d'acquérir aujourd'hui.

Cette filière ne viendrait pas remplacer les filières existantes qui sont appréciées des employeurs, elle s'y ajouterait. Il n'est pas question non plus de supprimer totalement le terrain de cette nouvelle formation car l'observation et la prise de mesure doivent être comprises en situation réelle. Il est question de donner au terrain une place plus limitée, pour des métiers prédéfinis pour lesquels la formation pourrait se suffire de terrains aménagés et de terrains virtuels et où les situations intégratrices récurrentes seraient en salle. De cette manière on rendrait nos filières inclusives sans créer de dispense personnelle stigmatisante et on ouvrirait le vivier des personnes formées en Géosciences à de nouveaux profils. La révolution numérique en cours, qui touche l'analyse des échantillons, la réalisation des jumeaux numériques de toutes sortes, la fouille de données massives requiert des personnes compétentes en mathématiques, numérique, spectroscopies et formées aux Géosciences. Aujourd'hui, ces cursus n'existent pas alors que les besoins sont forts. Cela produit une très forte concurrence pour recruter les rares étudiants qui parviennent à acquérir des compétences multiples de ce type. A nous de desserrer l'étoupe.

3.5.1 Chercher des débouchés, proposer des compétences

On ne peut pas construire une filière de formation sans penser aux débouchés pour les diplômés. C'est d'autant plus le cas quand on propose que cette filière soit celle de choix pour une partie des étudiants en situation de handicap. Il faut donc travailler avec les employeurs potentiels pour voir les compétences qu'ils cherchent et les handicaps qui leur semblent compatibles dans une organisation, si nécessaire modifiée, de leur entreprise. Ce travail n'étant pas encore fait, il débute principalement avec A. Tarantola au département des Géosciences, et en lien avec M. Conin à l'EMN et J. Sausse à l'ENSG. Pour le département, nous nous donnons jusqu'à la prochaine accréditation, celle de 2029-2033, pour finaliser le contenu d'une telle formation et les moyens qu'elle nécessitera. Nous utiliserons le temps disponible d'ici la soumission de cette nouvelle offre de formation (fin 2027, début 2028) pour mener un dialogue continu avec des employeurs potentiels.

Deux projets nous permettent de travailler dans cette direction. D'une part le projet ARTeMIS qui nous permet à nous, enseignants, de mettre en pratique les compétences sur lesquelles nous pensons centrer les apprentissages d'un cursus organisé autour de la minéralogie, la géochimie, les techniques d'analyses, la cartographie numérique et le traitement des données. Autour de ces compétences disciplinaires, il y a également des savoir-faire et savoir-être concernant la réglementation, la sécurité, la logistique, la compréhension et la traduction en démarche analytique des demandes des géologues. Cela nous permet de proposer des fonctions à un employeur potentiel pas pour prescription mais pour ouvrir un dialogue et générer des propositions en retour.

Par ailleurs, nous avons approché les personnes en charge du volet enseignement du PEPR Sous-Sol pour leur proposer de travailler à une enquête auprès des employeurs que le PEPR dans son ensemble pourrait contacter. Le but est de travailler en plusieurs étapes avec d'abord une connaissance de leur état d'esprit, organisation, volonté de s'engager dans une démarche d'accueil du handicap pour des personnels ayant vocation à travailler dans un domaine des géosciences. Ensuite, de communiquer sur la base de notre travail pour voir avec eux si notre optique leur semble correspondre à des métiers dont ils auraient besoin. Enfin, de chercher leur retour sur notre proposition de formation. Il n'est pas prévu de faire ce travail de manière isolée, au sein du département des Géosciences de l'Université de Lorraine. A l'Université de Lorraine, ce travail a déjà suscité l'intérêt, outre le département des Géosciences, de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et de l'Ecole des Mines de Nancy. Chaque centre de formation a sa spécialité : modélisation 3D à l'ENSG, géomécanique et stabilités d'ouvrages à l'EMN et spectroscopie et géochimie au département des Géosciences.

3.5.2 Définir le cursus idéal

Le cursus idéal n'est pas défini à ce jour puisque ce sont les cinq prochaines années qui nous permettront d'en définir le périmètre. Il est toutefois possible à ce jour d'identifier des offres d'emploi qui trouvent peu de candidats. Ces offres tournent autour de la science des données et du numérique. Les diplômés des filières de type math-info sont généralement très vite recrutés et ont le choix de leur premier emploi. Ils n'ont pas besoin de s'intéresser à des domaines éloignés des exemples qu'ils ont reçus dans leur formation et ces exemples ne concernent quasiment jamais les Géosciences. Par ailleurs, quand un profil de ce type est recruté en laboratoire, il y a un temps très long de formation de la personne aux vocabulaires, enjeux, notions, gammes d'erreurs relatifs aux géosciences. Ce temps de formation est une limite à l'embauche, au moins sur les CDD de courte durée, lesquels restent un tremplin pour les emplois plus pérennes. Pourtant, les laboratoires recherchent des personnes qui seraient compétentes dans ces domaines avec une base de géologie. C'est dans cette direction qu'il faut travailler pour établir un cursus particulier.

Il y a deux niveaux de réflexion à avoir, l'un concerne la Licence et l'autre les Masters. Il faut commencer par définir les programmes de Master car ce sont eux qui préparent à des métiers identifiés, c'est donc

des compétences en fin de Master que nous discuterons avec les employeurs potentiels. Si une filière émerge en Master au sein du Département, ce sera probablement une filière centrée sur la minéralogie, la géochimie, les techniques d'analyses, la cartographie numérique et le traitement des données. L'objectif est de fournir des diplômés suffisamment compétents pour travailler sur des démarches de suivi des caractéristiques chimiques des échantillons mais dans des conditions d'analyse dégradées par rapport à un laboratoire où on emploiera plutôt des chimistes. Il faut des personnes capables de prendre en compte les contraintes liées à la nature des échantillons et d'utiliser la connaissance a priori de ces échantillons pour pallier les difficultés liées à la faiblesse de la préparation. Pour faire écho au contenu du rapport et du projet scientifiques, cela peut entrer en jeu dans la conception et le suivi d'un dispositif de mesure en continu, par exemple sur bande roulante, cela peut aussi être en appui amont et aval de la mise à disposition d'outils de terrain à des géologues. Un tel profil serait probablement d'une grande aide dans l'évaluation des ressources d'un projet d'extraction ou dans des études d'impact mettant en jeu de grandes séries de données. Dans tous les cas, il faut un cerveau entraîné à la fois à la compréhension des échantillons, à la maîtrise des techniques analytiques et à la fouille des données.

En Licence, le programme de formation doit préparer à ces filières. Par rapport à ce qui se fait aujourd'hui en Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement, il faut intégrer beaucoup plus de mathématiques, de statistiques, de programmation, de physique et de Système d'information Géographique (SIG). Il faudrait une UE de mathématiques-statistiques-programmation par semestre, deux UEs de mécanique des roches, une UE d'échantillonnage et de préparation des échantillons, une UE de techniques d'analyse et deux UEs de SIG sur la durée de la Licence. Il faudrait par ailleurs créer deux UEs de terrain adapté, l'adaptation étant soit un terrain accessible (ex. : Gorges d'Héric en Montagne Noire), soit un terrain virtuel. Cela fait quatorze UEs, dont quatre qui existent déjà (Figure 60). Ces UEs peuvent en partie prendre la place des terrains actuels (7 « créneaux » de 3 ECTS) ainsi que des UEs d'internationalisation si les cours sont faits en anglais (1 à 6 « créneaux de 3 ECTS), soit 7 à 13 possibilités, donc largement assez si on trouve des enseignants prêts à enseigner en anglais. Il est donc possible d'envisager ce cursus sans changer l'existant et en mutualisant l'essentiel des cours (Figure 60).

Il faut bien comprendre la proposition de contenu ci-dessus comme une proposition-martyre destinée à générer des discussions sur la création d'un parcours spécifique. Ni le contenu de ce parcours, ni son volume horaire précis ne sont fixés. Ils le seront à partir des besoins des employeurs potentiels et des recommandations des enseignants-chercheurs pour assurer à la fois la réponse à ces besoins et une agilité intellectuelle des étudiants qui leur permette de construire leur avenir professionnel à moyen et long terme.

Tronc commun (18 ECTS)							UE de personnalisation (9 ECTS)			
L1	S1	UE 102 Outils mathématiques 3 ECTS J. Sterpenich	UE 103 Chimie minérale et organique 6 ECTS S. Dumarcay	UE 104 Géologie régionale + terrain 3 ECTS A. Poszwa	UE 105 Biologie, diversité des eucaryotes 3 ECTS S. Kuntz	UE 106 Ondes et mécanique des fluides 3 ECTS C. Didierjean	UE 101 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 107 Disciplines des géosciences (présentation) 3 ECTS C. Fabre	UE 108 Constituent des roches 3 ECTS P. Bouilhol	UE 109 Méthodes en géosciences 3 ECTS V. Huault
	S2	UE 202 Cristallographie cristalochimie et optique minérale 6 ECTS M. Nespolo	UE 203 Chimie minérale 3 ECTS S. Fontana	UE 204 Stratigraphie, paléontologie 3 ECTS V. Huault	UE 205 Introduction à la cartographie et Géologie structurale 3 ECTS A. Gebelin	UE 206 Outils de programmation et statistiques appliquées aux géosciences 3 ECTS J. Cauzid	UE 201 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 207 Géophysique 3 ECTS C. Fabre	UE 208 Géomécanique, géotechnique 3 ECTS D. Grjic	UE 209 Introduction à la pétrologie 3 ECTS P. Bouilhol
L2	S3	UE 302 Pétrographie/pétrologie endogène 6 ECTS C. Cartier	UE 303 Minéralogie 3 ECTS I. Pignatelli	UE 304 Cartographie en isohypses et SIG 3 ECTS D. Lissac	UE 305 Outils de programmation et statistiques appliquées aux géosciences 3 ECTS J. Cauzid	UE 306 Géologie de surface 3 ECTS A. Poszwa	UE 301 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS I. Gardiner	UE 307 Ressources en eau et climat 3 ECTS A. Richard	UE308 Ecosystèmes continentaux perturbés 3 ECTS A. De Junet	UE 309 Pédologie 3 ECTS A. Poszwa
	S4	UE 402 Pétrographie et pétrologie sédimentaire 1 3 ECTS D. Bartier	UE 403 Méthodes géochimiques 3 ECTS L. France	UE 404 Géologie structurale 3 ECTS A. Gebelin	UE 405 Paléontologie 3 ECTS V. Huault	UE 406 Cartographie sur le terrain 3 ECTS C. Hübisch	UE 407 Géodynamique 3 ECTS A. Richard	UE 401 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS L. Gardiner	UE 408 Volcans et plutons sur le terrain 3 ECTS L. France	UE 409 Géologie historique 3 ECTS V. Huault
L3	S5	UE 502 Magmatisme et métamorphisme 6 ECTS Alexandre Tarantola	UE 503 Thermodynamique/Processus géologiques 3 ECTS J. Sterpenich	UE 504 Paléoenvironnements sédimentaires 6 ECTS C. Carpentier	UE 505 Imagerie aérienne et cartographie 3 ECTS C. Hübisch	UE 501 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 506 Alpes Géodynamique 3 ECTS L. France	UE 507 Géochimie appliquée 3 ECTS A. Galy	UE 508 Volcans plutons en salle 3 ECTS L. France	
	S6	UE 602 Bassins sédimentaires 3 ECTS C. Carpentier	UE 603 Géologie structurale et applications en géosciences 3 ECTS A. Gebelin	UE 604 Pétrographie et pétrologie sédimentaire 2 3 ECTS D. Bartier	UE 605 Tectonique sur le terrain (socle + couverture) 6 ECTS L. France	UE 606 PPP et Stage en entreprise 3 ECTS Cécile Fabre	UE 601 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 607 Terrain endo ou exo 3 ECTS P. Bouilhol	UE 608 Géoresources et transition environnementale 3 ECTS A. Richard	UE 609 Environnement: du terrain au laboratoire 3 ECTS L. Mansuy-Huault

Figure 59 : maquette proposée pour l'accréditation 2024-2028 pour un parcours de géologue. En marron, les Unités d'Enseignement qui se font en partie ou en totalité sur le terrain.

Tronc commun (18 ECTS)							UE de personnalisation (9 ECTS)			
L1	S1	UE 102 Outils mathématiques 3 ECTS J. Sterpenich	UE 103 Chimie minérale et organique 6 ECTS S. Dumarcay	UE 104 Géologie régionale + terrain 3 ECTS A. Poszwa	UE 105 Biologie, diversité des eucaryotes 3 ECTS S. Kuntz	UE 106 Ondes et mécanique des fluides 3 ECTS C. Didierjean	UE 101 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 107 Disciplines des géosciences (présentation) 3 ECTS C. Fabre	UE 108 Consultant des roches 3 ECTS P. Bouilhol	UE 109 Méthodes en géosciences 3 ECTS V. Huault
	S2	UE 202 Cristallographie cristalochimie et optique minérale 6 ECTS M. Nespolo	UE 203 Chimie minérale 3 ECTS S. Fontana	UE 204 Stratigraphie, paléontologie 3 ECTS V. Huault	UE 205 Introduction à la cartographie et Géologie structurale 3 ECTS A. Gebelin	UE 206 Outils de programmation et statistiques appliquées aux géosciences 3 ECTS I. Escobar	UE 201 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS C. Droic	UE 207 Géophysique 3 ECTS C. Fabre	UE 208 Géomécanique, géotechnique 3 ECTS I. Escobar	UE 209 Introduction à la pétrologie 3 ECTS P. Bouilhol
L2	S3	UE 302 Pétrographie/pétrologie endogène 6 ECTS C. Cartier	UE 303 Minéralogie 3 ECTS I. Pignatelli	UE 3XX Cartographie et SIG sans terrain 3 ECTS	UE 305 Outils de programmation et statistiques appliquées aux géosciences 3 ECTS J. Lhuat	UE 306 Géologie de surface 3 ECTS A. Poszwa	UE 301 Internationalisation de la formation (Anglais) 3 ECTS L. Gardiner	UE 307 Ressources en eau et climat 3 ECTS A. Richard	UE308 Ecosystèmes continentaux perturbés 3 ECTS A. De Junet	UE 309 Pédologie 3 ECTS A. Poszwa
	S4	UE 402 Pétrographie et pétrologie sédimentaire 1 3 ECTS D. Barlier	UE 403 Méthodes géochimiques 3 ECTS L. France	UE 404 Géologie structurale 3 ECTS A. Gebelin	UE 405 Paléontologie 3 ECTS V. Huault	UE 4XX échantillonnage et préparation d'échantillons 3 ECTS	UE 407 Géodynamique 3 ECTS A. Richard	UE 4XX mathématiques-statistiques-programmation 4 3 ECTS en anglais	UE4XX terrain adapté 3 ECTS	UE 409 Géologie historique 3 ECTS V. Huault
L3	S5	UE 502 Magmatisme et métamorphisme 6 ECTS Alexandre Tarantola	UE 503 Thermodynamique/P rocessus géologiques 3 ECTS J. Sterpenich	UE 504 Paléoenvironnements sédimentaires 6 ECTS C. Carpentier	UE 505 Imagerie aérienne et cartographie 3 ECTS C. Hénich	UE 5XX mathématiques-statistiques-programmation 5 3 ECTS en anglais	UE 5XX SIG 3 ECTS	UE 507 Géochimie appliquée 3 ECTS A. Galy	UE 508 Volcans plutons en salle 3 ECTS L. France	UE Orion
	S6	UE 602 Bassins sédimentaires 3 ECTS C. Carpentier	UE 603 Géologie structurale et applications en géosciences 3 ECTS A. Gebelin	UE 604 Pétrographie et pétrologie sédimentaire 2 3 ECTS D. Barlier	UE 6XX Mécanique des roches 3 ECTS	UE 6XX techniques d'analyse 3 ECTS	UE 606 PPP et Stage en entreprise 3 ECTS Cécile Fabre	UE 6XX mathématiques-statistiques-programmation 6 3 ECTS en anglais	UE 6XX terrain adapté 3 ECTS	UE 608 Géosciences et transition environnementale 3 ECTS A. Richard

Figure 60 : aménagement de la maquette de la Figure 59 pour un parcours de scientifique en Sciences de la Terre et de l'Environnement. En bleu, les Unités d'Enseignement indispensables à un parcours pour un profil sans terrain. En marron, les Unités d'Enseignement correspondant à des terrains adaptés (accessibles ou virtuels). Les intitulés inscrits en blanc correspondent à des Unités d'Enseignement qui restent à créer.

En Master, la situation est légèrement différente. Il y a un terrain en début de M1 qui sert tout à la fois de cadre d'homogénéisation des connaissances et d'événement de début d'année pour créer une dynamique du groupe classe. Si le premier aspect peut être fait à part en salle, le deuxième ne fonctionnera pas avec une activité différenciée. Pour la suite du S7, il est possible de positionner les étudiants concernés en support des autres pendant la situation intégratrice du S7. Il faudra toutefois remplacer les 90 autres heures des UEs « traitement de données » et « Outils d'observation et d'analyse en géosciences » dont le contenu sera déjà maîtrisé. En S8, il n'y a pas de difficulté à intégrer ces

étudiants dans le parcours normal. Hors terrain, les UEs de Licence de tronc commun auront toutes été suivies ce qui doit permettre aux étudiants concernés de suivre normalement les cours en salle au niveau Master. Pour le stage terrain, il devrait être possible de les intégrer au stage « métallurgie » en tant qu'équipe de support analytique, avec le reste de la promotion si les handicaps éventuels le permettent et à distance sinon. Cela demande toutefois un encadrement de plus pendant le stage terrain (60 heures), que la participation de ces étudiants se fasse avec les autres ou à distance. Il est très probable que d'autres stages terrain puissent avoir eux aussi une équipe support au gîte ou à distance disponible pour un travail particulier : analyse spectroscopique, simulation géochimique, modélisation 3D,...

Le coût en M2 est très dépendant du type de M2 choisi. Certaines spécialités sont immédiatement accessibles, d'autres ont encore des terrains qui sont extrêmement spécialisés et difficilement adaptables. Le premier semestre peut présenter quelques difficultés surmontables. Le deuxième semestre, qui consiste en un stage, n'en est pas une pour des étudiants qui auraient ce bagage. Après un tel parcours de formation, les diplômés ne seront peut-être pas des géologues, car leur approche du terrain sera lacunaire, mais ils seront des géoscientifiques.

3.5.3 Créer une filière

Ne pas révolutionner les enseignements et mutualiser la formation à monter avec celle existante n'est pas la garantie de parvenir à créer une filière. Deux difficultés se présentent :

La première concerne les seuils d'ouverture des UEs en Licence et en Master. Pour que ces seuils soient atteints, ce cursus doit être ouvert aux étudiants qui ne sont pas en situation de handicap. Pour qu'un tel parcours trouve son public, il faut lui assurer une existence pendant quelques années, même si les seuils ne sont pas atteints. C'est donc une décision politique de l'Université de soutenir une filière particulière le temps qu'elle trouve son public.

La seconde difficulté concerne le financement des UEs supplémentaires car cela ne peut pas être fait à budget constant. Pour que ce cursus se crée, il y a dix UEs à créer en Licence dont deux UEs de terrain adapté qui vont demander un encadrement et des moyens matériels importants, que ce soit sur un terrain accessible ou sur de la réalité virtuelle. Cela représente 30 ECTS et environ 300 heures d'enseignement. Il n'est pas question de priver les étudiants de la filière traditionnelle du terrain en conditions réelles qui est indispensable à leur formation ; on ne les prépare pas aux mêmes métiers. Au S7, le coût d'une telle formation est d'environ 90h de cours plus des aménagements de salle pour rendre les TP plus ergonomiques et de quoi couvrir les éventuels coûts de fonctionnement des outils utilisés au-delà de ce qui est fait actuellement. Au S8, le coût est de 60h d'enseignement pour aménager un terrain existant ou le remplacer, c'est également le minimum à attendre du côté SSE. Le coût en M2 est très dépendant du M2 choisi. Pour l'exemple que je connais le mieux, le M2 SMGE, il sera d'au moins 30h d'enseignement pour remplacer la semaine de terrain ; je prendrai cette valeur pour une première évaluation. Cela fait donc $90+60*2+30*3= 300$ heures de cours (30 ECTS) à prévoir en plus pour les cursus portés par la Faculté des Sciences et Technologies. Il y a également quatre Master 2 portés par l'ENSG, un par l'EMN et un dernier par le collegium SHS à Metz mais les budgets sont gérés séparément.

Sur la totalité du cursus LM, on doit parvenir à proposer un parcours accueillant pour les personnes en situation de handicap pour l'équivalent d'une année complète (~600h, 60 ECTS). Il est probablement possible de limiter encore les coûts en optant pour une approche par projet quand c'est possible, en mutualisant avec des cours déjà existants dans d'autres centres de formation (ex. : intelligence artificielle, mécanique des roches, modélisation 3D,...) ou en demandant des interventions par des collègues de départements ayant des sous-services. Le prix pour que les Géosciences deviennent plus inclusives se chiffre donc à au moins deux postes d'enseignants-chercheurs. Selon que l'on est chargé

d'abord d'améliorer l'inclusion des formations ou que l'on est chargé d'en assurer le financement dans les conditions budgétaires actuelles, la réponse à cette demande de financement n'est pas la même.

Bien que les postes statutaires soient peu nombreux, il me semble important de souligner qu'aujourd'hui les Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement ne proposent aucune différenciation notable avant le Master 2 là où la biologie, la chimie et la physique en proposent dès la Licence 2. A titre personnel, je pense que la faiblesse des recrutements en géosciences est aussi due à ce manque de diversité des parcours possibles. Il est probablement temps pour les Géosciences de commencer à créer de nouvelles filières. On ne peut pas demander aux étudiants d'acquérir tous les savoirs que nos propres professeurs avaient acquis, tout ce que nous avons acquis en plus dans notre propre formation initiale et tout ce qui a été ajouté depuis dans les programmes. Créer des filières qui ne se focalisent pas sur des compétences disciplinaires (Endogène, Exogène,...) mais sur le rapport au terrain est un moyen de prendre le train de la révolution numérique, de satisfaire le besoin d'inclusivité, le tout sans sacrifier totalement une approche holistique de la connaissance du système Terre et en préservant un langage et des notions communes à l'ensemble des étudiants. Deux postes d'enseignants-chercheurs pour tout ça, sans bouleverser l'ensemble des formations existantes, ce n'est pas cher payer.



Les Figures bonus : Stages de terrain « métallogénie » M1-2A Bédarieux 2015 (à gauche) et 2023 (à droite). Mas d'Alary, ancienne mine d'uranium à ciel ouvert. A gauche, scintillomètre SPP2, pXRF Niton XIt, pVNIR-SWIR Terraspec Halo et correcteur pour marquer les points de mesure. A droite scintillomètre SPP2, pXRF X-250 SciAps et pVNIR-SWIR SR6500. Avoir un retour immédiat sur ses hypothèses est extrêmement profitable dans le processus d'apprentissage.

CONCLUSIONS

Les premières actions de recherche avec la pXRF datent de 2013. Il m'a donc fallu près de 6 ans après mon recrutement en tant que Maître de Conférences pour trouver une recherche qui me soit propre, intégrée aux thématiques du laboratoire et indépendante des collègues chercheurs de l'équipe. Je n'ai pas rien fait pendant ces six années mais j'ai contribué à la recherche de projets dont je ne maîtrisais pas l'origine et les débouchés. J'en profite pour remercier le statut de Maître de Conférences de m'avoir donné ce temps. En 2013, tout cela a commencé par un projet d'archéologie dans le Warndt, ancienne zone minière à la frontière franco-allemande où ont été exploités plomb, zinc, cuivre dans la couverture sédimentaire et charbon dans le socle. A partir de là, dix ans de travail et l'aide de nombreux collègues m'ont permis de creuser profondément deux sillons.

Le premier se fait avec les outils portables et consiste à faciliter le travail de réconciliation des données de types variés. Il y a peu de points de mesure et beaucoup d'information par point. Cette information est hétérogène en nature et en taille : les différentes mesures ne se correspondent pas parfaitement spatialement. Quelques principes qui tiennent toujours ont été choisis en début de période : je travaille avec des outils commerciaux, je ne développe pas de nouveaux outils. Cela tient à la fois à une volonté de me concentrer sur l'analyse de la donnée qui est mon domaine de compétence, et c'est une approche lucide des compétences auxquelles j'ai accès, je n'ai pas à proximité les électroniciens, codeurs, physiciens des rayons X ou des lasers, ... nécessaires au développement d'un outil. Ce choix permet aussi de travailler avec tous ceux qui ont déjà acheté un outil ; je ne leur demande pas d'investir dans quelque chose de nouveau, je cherche à leur faire mieux utiliser ce qu'ils ont déjà. Un autre postulat est que l'étude d'intérêt est celle qui résout le problème rencontré par quelqu'un. Si ce quelqu'un est un chercheur dans son laboratoire, j'appuierai la recherche fondamentale. Si c'est un acteur économique, j'appuierai la recherche finalisée. Ce sont les problèmes des autres qui me permettent de savoir sur quelle partie de la réconciliation il faut travailler en priorité, quelle source d'erreur bloque l'interprétation.

Le second axe de recherche se fait avec les outils de laboratoire. Je cherche à extraire le maximum d'informations de chaque technique. Je le fais d'abord en XRF puisque c'est là que j'ai le plus d'expérience mais j'aborde de nouveaux sujets : EDS qui est très similaire, VNIR-WIR et LIBS. En XRF, le but est d'exploiter la totalité de l'information enregistrée par le détecteur. Tout ce qui est écarté parce que considéré comme parasite est le fruit d'une interaction photon-matière et peut apporter une information utilisable. Il faut pour cela remonter à la physique de ces interactions et bien séparer les signaux les uns des autres. Cela demande un peu de développement matériel et beaucoup de travail de traitement du signal. Je ne cherche pas à fusionner les informations de différentes techniques d'imagerie mais je veux les superposer et donner la possibilité à l'utilisateur de les exploiter conjointement. Pour l'instant, seules des images de même taille et de même résolution sont superposables par l'utilisateur mais je travaille à ce que toutes les images le soient, quelle que soit la profondeur de ces images. C'est un travail très complémentaire de ce que proposent les solutions commerciales de minéralogie automatique en MEB ou sur μ XRF.

Ces deux axes ne sont pas indépendants. Ils ont vocation à se rejoindre. Si d'une part il est possible de réconcilier les données en un point alors qu'elles ne se correspondent pas parfaitement spatialement et que d'autre part il est possible de superposer des images n'ayant pas la même orientation, taille et résolution spatiale alors il doit être possible de faire tout d'un coup. Il doit être possible qu'en chaque pixel d'une carte, on produise une réconciliation des données en utilisant si besoin les informations des pixels voisins. Il doit donc être possible de parvenir à des cartes minéralogiques quantitatives dans lesquelles chaque pixel contient une liste de minéraux, une proportion pour chacun et la formule chimique de ce minéral avec majeurs, mineurs et traces. Evidemment, la simple fusion de données comme pour les outils portables ne fonctionnera pas. Le rapport signal sur bruit en un seul pixel n'est

pas suffisant. Par contre en sommant sur de nombreux pixels, on doit y arriver. Il faudra faire attention à ne pas mélanger des zones hétérogènes, gérer les discontinuités. Avec les outils de superrésolution spatiale, les outils de chimométrie et l'accès à des banques de données de référence, on doit pouvoir redescendre à la résolution initiale, avec la qualité d'information issue du signal de pixels sommés. Et après, ou en même temps selon les opportunités, on investira la troisième dimension spatiale. Il me faudra encore au moins 10 ans, ou plusieurs fois 10 ans, pour y arriver. Il me faudra encore une fois l'aide de nombreux collègues. J'aimerais bien faire ce travail à Nancy, l'environnement scientifique et technique y est probablement le meilleur du territoire national pour un projet de ce type.

Je ne sais pas si ma recherche est fondamentale ou finalisée. Je ne suis pas sûr qu'il y ait un intérêt à trancher cette question mais c'est une question récurrente. Dans NEXT, nous avons développé la réconciliation de données sur la pile métamorphisée en-dessous et au-dessus du gisement d'Elvira, un VMS remonté par l'orogénèse Varisque. Nous avons aussi mis en place l'identification minérale par LIBS et nous nous sommes concentrés sur les encaissants des veines minéralisées à W-Sn, encore une fois des terrains de la chaîne Varisque. Les cas d'étude ont été très appliqués puisqu'il s'agissait de mesurer les vecteurs d'exploration identifiés par les géologues du CSIC en lien direct avec les activités des compagnies minières MATSA et Valoriza. Recalculer les concentrations obtenues par pXRF a été une demande issue de l'extraction des ressources primaires (CNRT, ORANO, Arethuse, Felmica). C'est désormais possible. Je suis maintenant démarché pour des études sur les ressources secondaires (IMERYS recyclage, Daimantel) et la métallurgie (Safran). Presque tous les sujets qui me parviennent pour développer l'utilisation des outils de laboratoire ou portables sont des sujets de recherche finalisée en partenariat avec l'industrie ou sur des thématiques très proches. J'ai rencontré une forme de patience vis-à-vis du développement analytique chez mes collègues de l'industrie. Ils savent ce qu'ils souhaiteraient mesurer, acceptent que ce ne soit pas nécessairement mesurable et restent aux aguets de ce qu'on parvient finalement à mesurer. Ils appliquent une sortie d'opportunisme positif, comme avec Valoriza. Nous étions partis pour mesurer in-situ et en temps réel le rapport Li/Be dans la roche encaissante et nous avons fini par suivre les teneurs élémentaires d'un minéral cible reconnaissable à posteriori sur des mesures prises à l'aveugle. Mes projets sont donc estampillés « recherche finalisée » même si, en réalité, ce que nous avons caractérisé dans NEXT et LIGHTS, ce sont surtout les roches de la chaîne Varisque. C'est encore ce que nous faisons dans le cadre du projet LabEx R21-IMERYS. Rien n'empêcherait les collègues qui font de la recherche fondamentale de m'expliquer les paramètres qu'ils souhaiteraient pouvoir mesurer sur leur terrain. Je serais ravi d'appliquer mes savoir-faire au sein de projets de recherche « amont ». J'y ferais probablement des choses très similaires qui seraient estampillées « recherche fondamentale ».

Enfin, je sais bien que ce document est une thèse d'HDR, avec son R de recherche mais je compte continuer à fonctionner sans mettre de frontière entre enseignement en formation initiale au sein de l'UL, enseignement en formation initiale en lien avec des partenaires étrangers, formation continue, administration de l'enseignement, administration de la recherche et activités de recherche. Ce sont différents aspects du métier d'enseignant-chercheur qui tous contribuent à la création de connaissance, à leur capitalisation et à leur diffusion. Notamment, je souhaite créer les conditions de diversification des profils recrutés en géosciences. Nous ne parviendrons pas à répondre aux besoins liés à la révolution numérique si nous ne faisons pas l'effort d'accueillir des personnes qui aujourd'hui ne viennent pas chez nous. Cela ne nous rendra pas plus inclusifs si nous ne concevons pas la formation dès le début pour qu'elle le soit mais il y a cette opportunité et ce serait dommage de ne pas s'en saisir. Outre le fait que, à mon avis, créer un parcours plus inclusif est une action intrinsèquement bonne, je crois aussi que dans un contexte budgétaire contraint, c'est la seule chance d'obtenir les moyens humains nécessaires à l'ouverture d'un parcours supplémentaire. Le projet ci-dessus n'est donc pas qu'un projet scientifique, ça réduirait le périmètre de mes activités et l'intérêt que je porte à mon métier. C'est un projet d'activité professionnelle.

BIBLIOGRAPHIE

- Alva-Jimenez, T., Tosdal, R.M., Dilles, J.H., Dipple, G., Kent, A.J.R., Halley, S., 2020. Chemical Variations in Hydrothermal White Mica Across the Highland Valley Porphyry Cu-Mo District, British Columbia, Canada. *Econ. Geol.* 115, 903–926. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4737>
- ANATELo sur Plug in labs Lorraine [WWW Document], 2023. . Plug Labs Lorraine. URL <https://pluginlabs.univ-lorraine.fr/fr/entity/047cfd2f-80bc-4680-be9b-8e08f09bf5fc-anatelo> (accessed 6.28.23).
- Andersson, S.S., Sahlström, F., Jonsson, E., Luth, S., Lynch, E.P., Högdahl, K., Zack, T., Gies, N., Sädbom, S., Alexander Hansson, K.S., Bergqvist, M., 2022. Mineral paragenesis and sulphide trace element distribution in the metamorphosed Lovisa Zn-Pb deposit, Bergslagen (Sweden), as revealed by 3D X-ray tomography, ore petrography and LA-ICP-MS analysis. *Ore Geol. Rev.* 140, 104611. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104611>
- Archie, G.E., 1950. Introduction to Petrophysics of Reservoir Rocks1. *AAPG Bull.* 34, 943–961. <https://doi.org/10.1306/3D933F62-16B1-11D7-8645000102C1865D>
- Arif, M., Mahmoud, M., Zhang, Y., Iglauer, S., 2021. X-ray tomography imaging of shale microstructures: A review in the context of multiscale correlative imaging. *Int. J. Coal Geol.* 233, 103641. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103641>
- Atchison, C.L., Libarkin, J.C., 2016. Professionally held perceptions about the accessibility of the geosciences. *Geosphere* 12, 1154–1165. <https://doi.org/10.1130/GES01264.1>
- Baker, M.J., Wilkinson, J.J., Wilkinson, C.C., Cooke, D.R., Ireland, T., 2020. Epidote Trace Element Chemistry as an Exploration Tool in the Collahuasi District, Northern Chile. *Econ. Geol.* 115, 749–770. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4739>
- Baughman, J., Donnelly, M., Nebuwa, A., Doore, S., 2021. Pilot Desktop and Immersive Virtual Reality Field Trip Study of Coastal Maine Indicates Equivalent Student Learning Outcomes and High Engagement (other). *Education*. <https://doi.org/10.1002/essoar.10509205.1>
- Berry, M.W., Browne, M., Langville, A.N., Pauca, V.P., Plemmons, R.J., 2007. Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization. *Comput. Stat. Data Anal.* 52, 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2006.11.006>
- Bish, D.L., Post, J.E., 1993. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *Am. Mineral.* 78, 932–940.
- Booyesen, R., Jackisch, R., Lorenz, S., Zimmermann, R., Kirsch, M., Nex, P.A.M., Gloaguen, R., 2020. Detection of REEs with lightweight UAV-based hyperspectral imaging. *Sci. Rep.* 10, 17450. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74422-0>
- Bosco, G.L., 2013. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. *TrAC Trends Anal. Chem.* 45, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.006>
- Browne, P.R.L., 1978. Hydrothermal Alteration in Active Geothermal Fields. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 6, 229–248. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.06.050178.001305>
- Buyse, F., Dewaele, S., Boone, M.N., Cnudde, V., 2023. Combining Automated Mineralogy with X-ray Computed Tomography for Internal Characterization of Ore Samples at the Microscopic Scale. *Nat. Resour. Res.* 32, 461–478. <https://doi.org/10.1007/s11053-023-10161-z>
- Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Dias, F., Lima, A., Teodoro, A.C., Barrès, O., Cauzid, J., Perrotta, M., Roda-Robles, E., Ribeiro, M.A., 2021a. Tools for Remote Exploration: A Lithium (Li) Dedicated

- Spectral Library of the Fregeneda–Almendra Aplite–Pegmatite Field. *Data* 6, 33. <https://doi.org/10.3390/data6030033>
- Cardoso-Fernandes, J., Silva, J., Perrotta, M.M., Lima, A., Teodoro, A.C., Ribeiro, M.A., Dias, F., Barrès, O., Cauzid, J., Roda-Robles, E., 2021b. Interpretation of the Reflectance Spectra of Lithium (Li) Minerals and Pegmatites: A Case Study for Mineralogical and Lithological Identification in the Fregeneda-Almendra Area. *Remote Sens.* 13, 3688. <https://doi.org/10.3390/rs13183688>
- Carlson, W.D., 2006. Three-dimensional imaging of earth and planetary materials. *Earth Planet. Sci. Lett.* 249, 133–147. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.020>
- Carr, G.L., 2001. Resolution limits for infrared microspectroscopy explored with synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1613–1619. <https://doi.org/10.1063/1.1347965>
- Chayes, F., 1949. A simple point counter for thin-section analysis. *Am. Mineral.* 34, 1–11.
- Chelle-Michou, C., Rottier, B., Caricchi, L., Simpson, G., 2017. Tempo of magma degassing and the genesis of porphyry copper deposits. *Sci. Rep.* 7, 40566. <https://doi.org/10.1038/srep40566>
- Cioacă, M.-E., Munteanu, M., Lynch, E.P., Arvanitidis, N., Bergqvist, M., Costin, G., Ivanov, D., Milu, V., Arvidsson, R., Iorga-Pavel, A., Högdahl, K., Stoilov, V., 2020. Mineralogical Setting of Precious Metals at the Assarel Porphyry Copper-Gold Deposit, Bulgaria, as Supporting Information for the Development of New Drill Core 3D XCT-XRF Scanning Technology. *Minerals* 10, 946. <https://doi.org/10.3390/min10110946>
- Cloutier, J., Piercey, S.J., Huntington, J., 2021. Mineralogy, Mineral Chemistry and SWIR Spectral Reflectance of Chlorite and White Mica. *Minerals* 11, 471.
- Cooke, D.R., Hollings, P., Wilkinson, J.J., Tosdal, R.M., 2014. Geochemistry of Porphyry Deposits, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 357–381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01116-5>
- Cooke, D.R., Wilkinson, J.J., Baker, M., Agnew, P., Phillips, J., Chang, Z., Chen, H., Wilkinson, C.C., Inglis, S., Hollings, P., Zhang, L., Gemmell, J.B., White, N.C., Danyushevsky, L., Martin, H., 2020. Using Mineral Chemistry to Aid Exploration: A Case Study from the Resolution Porphyry Cu-Mo Deposit, Arizona. *Econ. Geol.* 115, 813–840. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4735>
- Crocombe, R.A., Leary, P.E., Kammrath, B.W., 2021. *Portable Spectroscopy and Spectrometry, Technologies and Instrumentation*. John Wiley & Sons.
- Crósta, A.P., De Souza Filho, C.R., Azevedo, F., Brodie, C., 2003. Targeting key alteration minerals in epithermal deposits in Patagonia, Argentina, using ASTER imagery and principal component analysis. *Int. J. Remote Sens.* 24, 4233–4240. <https://doi.org/10.1080/0143116031000152291>
- Cuney, M., Marignac, C., Weisbrod, A., 1992. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France); the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Econ. Geol.* 87, 1766–1794. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.7.1766>
- Da Silva, A.C., Triantafyllou, A., Delmelle, N., 2023. Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. *Chem. Geol.* 623, 121395. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121395>
- Day, D., 2021. Handheld Laser Induced Breakdown Spectroscopy (HHLIBS), in: *Portable Spectroscopy and Spectrometry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 321–343. <https://doi.org/10.1002/9781119636489.ch13>
- Dennison, P.E., Roberts, D.A., 2003. Endmember selection for multiple endmember spectral mixture analysis using endmember average RMSE. *Remote Sens. Environ.* 87, 123–135. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(03\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(03)00135-4)
- Devos, O., Schröder, H., Sliwa, M., Placial, J.P., Neymeyr, K., Métivier, R., Ruckebusch, C., 2019. Photochemical multivariate curve resolution models for the investigation of photochromic systems under continuous irradiation. *Anal. Chim. Acta* 1053, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.004>
- Dewey, J.E., Pittman WC, R., III, WBF, B., J., 1973. Plate tectonics and the evolution of the Alpine

- system. *Geol Soc Am Bull* 84, 3137–3180.
- Dickensheets, D.L., Wynn-Williams, D.D., Edwards, H.G.M., Schoen, C., Crowder, C., Newton, E.M., 2000. A novel miniature confocal microscope/Raman spectrometer system for biomolecular analysis on future Mars missions after Antarctic trials. *J. Raman Spectrosc.* 31, 633–635. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200007\)31:7<633::AID-JRS620>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200007)31:7<633::AID-JRS620>3.0.CO;2-R)
- Donnelly, M., Nebuwa, A., Baughman, J.S., Doore, S.A., 2021. Work-in-Progress-Virtual Field Trips to Increase Geoscience Accessibility and Student Engagement, in: 2021 7th International Conference of the Immersive Learning Research Network (ILRN). Presented at the 2021 7th International Conference of the Immersive Learning Research Network (iLRN), IEEE, Eureka, CA, USA, pp. 1–3. <https://doi.org/10.23919/iLRN52045.2021.9459329>
- Ducauze, C., 2014. *Chimie analytique, analyse chimique et chimométrie. Concepts, démarche et méthodes.* Lavoisier.
- Dufresne, W.J.B., Ruffledt, C.J., Marshall, C.P., 2018. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* 49, 1999–2007. <https://doi.org/10.1002/jrs.5481>
- Duvauchelle, P., Peix, G., Babot, D., 2000. Rayleigh to Compton ratio computed tomography using synchrotron radiation. *NDT E Int.* 33, 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(99\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(99)00014-6)
- Duvauchelle, P., Peix, G., Babot, D., 1999. Effective atomic number in the Rayleigh to Compton scattering ratio. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 155, 221–228. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00450-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00450-4)
- Elad, M., Feuer, A., 1997. Restoration of a single superresolution image from several blurred, noisy, and undersampled measured images. *IEEE Trans. Image Process.* 6, 1646–1658. <https://doi.org/10.1109/83.650118>
- Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Chabiron, A., Charoy, B., Martin Crespo, T., 2002. Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: an exploratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1401–1407. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00858-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00858-4)
- Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Moissette, A., 1999. Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 913–922. <https://doi.org/10.1039/A809338E>
- Fabre, Cécile, Ourti, N.E., Ballouard, C., Mercadier, J., Cauzid, J., 2022. Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be, Rb and Cs). *J. Geochem. Explor.* 236, 106979. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.106979>
- Fabre, Cecile, Trebus, K., Tarantola, A., Cauzid, J., Motto-Ros, V., Voudouris, P., 2022. Advances on microLIBS and microXRF mineralogical and elemental quantitative imaging. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 194, 106470. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106470>
- Fischer, M., 2022. *Étude par VNIR-SWIR portable des altérations des gisements de types porphyres et épithermaux du Nord-Est de la Grèce (Master).* Université de Lorraine.
- Fisher, L., Gazley, M.F., Baensch, A., Barnes, S.J., Cleverley, J., Duclaux, G., 2014. Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 14, 149–159. <https://doi.org/10.1144/geochem2012-158>
- Gaffey, S.J., 1985. Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55 μm): Applications in carbonate petrology. *Geology* 13, 270–273. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1985\)13](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1985)13)
- Gallhofer, D., Lottermoser, B., 2018. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF). *Minerals* 8, 320. <https://doi.org/10.3390/min8080320>
- Garófano-Medina, D., Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Martin-Izard, A., 2021. The Buenaventura Sector of the San Finx W–Sn Deposit (NW Spain): Ore Mineralogy, Host Rocks and Associated

- Hydrothermal Alteration. *Environ. Sci. Proc.* 6, 11. <https://doi.org/10.3390/iecms2021-09358>
- Gazley, M.F., Fisher, L.A., 2014. A Review of the Reliability and Validity of Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF) Data, in: *Mineral Resource and Ore Reserve Estimation*. pp. 69–82.
- Goetz, A.F.H., 2009. Three decades of hyperspectral remote sensing of the Earth: A personal view. *Remote Sens. Environ., Imaging Spectroscopy Special Issue* 113, S5–S16. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2007.12.014>
- Goodfellow, I., Bengio, Y., Courville, A., 2016. *Deep Learning*, The MIT Press. ed.
- Guérin, C.J., Liv, N., Klumperman, J., 2019. It's a Small, Small World: A Brief History of Biological Correlative Microscopy, in: *Correlative Imaging: Focusing on the Future*. Wiley, pp. 1–21.
- Han, Q., Peng, S., Xie, Q., Wu, Y., Zhang, G., 2018. Iterative Reweighted Quantile Regression Using Augmented Lagrangian Optimization for Baseline Correction, in: *2018 5th International Conference on Information Science and Control Engineering (ICISCE)*. Presented at the 2018 5th International Conference on Information Science and Control Engineering (ICISCE), pp. 280–284. <https://doi.org/10.1109/ICISCE.2018.00066>
- Hao, H., Park, J.-W., Campbell, I.H., 2022. Role of magma differentiation depth in controlling the Au grade of giant porphyry deposits. *Earth Planet. Sci. Lett.* 593, 117640. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117640>
- Harmon, R.S., Russo, R.E., Hark, R.R., 2013. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 87, 11–26. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.017>
- Harvey, D., 2000. *Modern analytical chemistry*. McGraw-Hill, Boston.
- Hecker, C., van der Meijde, M., van der Werff, H., van der Meer, F.D., 2008. Assessing the Influence of Reference Spectra on Synthetic SAM Classification Results. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 46, 4162–4172. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2008.2001035>
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Reynolds, T.J., 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geol.* 93, 373–404. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.93.4.373>
- Heginbotham, A., Solé, V.A., 2017. CHARMed PyMca, Part I: A Protocol for Improved Inter-laboratory Reproducibility in the Quantitative ED-XRF Analysis of Copper Alloys: CHARMed PyMca, Part 1. *Archaeometry* 59, 714–730. <https://doi.org/10.1111/arcm.12282>
- Herman, G.T., 1979. Correction for beam hardening in computed tomography. *Phys. Med. Biol.* 24, 81. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/24/1/008>
- Herreyre, N., Cormier, A., Hermelin, S., Oberlin, C., Schmitt, A., Thirion-Merle, V., Borlenghi, A., Prigent, D., Coquidé, C., Valois, A., Dujardin, C., Dugourd, P., Duponchel, L., Comby-Zerbino, C., Motto-Ros, V., 2023. Artificial neural network for high-throughput spectral data processing in LIBS imaging: application to archaeological mortar. *J. Anal. At. Spectrom.* 38, 730–741. <https://doi.org/10.1039/D2JA00389A>
- Herrmann, W., Berry, R.F., 2002. MINSQ – a least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 2, 361–368. <https://doi.org/10.1144/1467-787302-010>
- Hill, B., Nash, G., Ridd, M., Hauff, P.L., Ebel, P., 1992. Integrating remote sensing techniques at Cuprite, Nevada: AVIRIS, Thematic Mapper, and field spectroscopy. In *JPL, Summaries of the Third Annual JPL Airborne Geoscience Workshop. Volume 1: AVIRIS Workshop.*, in: *JPL, Summaries of the Third Annual JPL Airborne Geoscience Workshop. Volume 1: AVIRIS Workshop.*
- Holwell, D.A., Adeyemi, Z., Ward, L.A., Smith, D.J., Graham, S.D., McDonald, I., Smith, J.W., 2017. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geol. Rev.* 91, 718–740. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.025>
- Honarmand, M., Ranjbar, H., Shahabpour, J., 2012. Application of Principal Component Analysis and

- Spectral Angle Mapper in the Mapping of Hydrothermal Alteration in the Jebal-Barez Area, Southeastern Iran: Hydrothermal alteration mapping. *Resour. Geol.* 62, 119–139. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2012.00184.x>
- Huang, C.K., Kerr, P.F., 1960. Infrared study of the carbonate minerals | | GeoScienceWorld. *Am. Mineral.* 45, 311–324.
- Hunt, G.R., 1977. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* 42, 501–513.
- Hunt, G.R., Ashley, R.P., 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Econ. Geol.* 74, 1613–1629. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.7.1613>
- Jakaitė, L., n.d. Lina Jakaitė [WWW Document]. ArtStation. URL <https://www.artstation.com/linajakait> (accessed 6.28.23).
- Jehlička, J., Vítek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Čapoun, T., 2009. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochim. Acta Part Mol. Biomol. Spectrosc. Raman Spectrosc. Appl. Earth Sci. - Sensu Latu* 73, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.09.004>
- Jolivet, L., Brun, J.-P., 2010. Cenozoic geodynamic evolution of the Aegean region. *Int J Earth Sci* 99, 109–138.
- Jolivet, L., Faccenna, C., Huet, B., Labrousse, L., Le Pourhiet, L., 2013. Aegean tectonics: strain localization, slab tearing and trench retreat. *Tectonophysics* 597, 1–33.
- Kämpfe, B., Luczak, F., Michel, B., 2005. Energy Dispersive X-Ray Diffraction. *Part. Part. Syst. Charact.* 22, 391–396. <https://doi.org/10.1002/ppsc.200501007>
- Kaskes, P., Déhais, T., de Graaff, S.J., Goderis, S., Claeys, P., 2021. Micro-X-ray fluorescence (μ XRF) analysis of proximal impactites: High-resolution element mapping, digital image analysis, and quantifications, in: Reimold, W.U., Koeberl, C. (Eds.), *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution VI*. Geological Society of America, p. 0. [https://doi.org/10.1130/2021.2550\(07\)](https://doi.org/10.1130/2021.2550(07))
- Keith, M., Haase, K.M., Chivas, A.R., Klemd, R., 2022. Phase separation and fluid mixing revealed by trace element signatures in pyrite from porphyry systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 329, 185–205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.05.015>
- Kempe, U., Gruner, T., Nasdala, L., Wolf, D., 2000. Relevance of Cathodoluminescence for the Interpretation of U-Pb Zircon Ages, with an Example of an Application to a Study of Zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany, in: Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D. (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 415–455. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04086-7_17
- Keren, D., Peleg, S., Brada, R., 1988. Image sequence enhancement using sub-pixel displacements. Presented at the CVPR '88: The Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Ann Arbor, MI, USA, pp. 5–9.
- Ketcham, R.A., Hanna, R.D., 2014. Beam hardening correction for X-ray computed tomography of heterogeneous natural materials. *Comput. Geosci.* 67, 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2014.03.003>
- Kim, Y., 2022. Near real-time reconciliation of geochemical data acquired with handheld spectroscopic devices : Application to volcanogenic massive sulphide (VMS) deposit from the Iberian Pyrite Belt (thesis). <http://www.theses.fr>. Université de Lorraine.
- Kim, Y., Caumon, M.-C., Barres, O., Sall, A., Cauzid, J., 2021. Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 261, 119980. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119980>
- Kim, Y., Fabre, C., Cauzid, J., 2022. Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 191, 106397. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106397>

- Köhler, M., Hanelli, D., Schaefer, S., Barth, A., Knobloch, A., Hielscher, P., Cardoso-Fernandes, J., Lima, A., Teodoro, A.C., 2021. Lithium Potential Mapping Using Artificial Neural Networks: A Case Study from Central Portugal. *Minerals* 11, 1046. <https://doi.org/10.3390/min11101046>
- Kouzmanov, K., Pokrovski, G.S., 2012. Hydrothermal Controls on Metal Distribution in Porphyry Cu (-Mo-Au) Systems, in: Hedenquist, J.W., Harris, M., Camus, F. (Eds.), *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe*. Society of Economic Geologists, p. 0. <https://doi.org/10.5382/SP.16.22>
- Kruse, F.A., Boardman, J.W., Huntington, J.F., 2003. Comparison of airborne hyperspectral data and EO-1 Hyperion for mineral mapping. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 41, 1388–1400. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2003.812908>
- Lacroix, E., 2017. *Avancées méthodologiques dans l'utilisation des spectromètres portables : dosage du scandium (Rapport de Master)*.
- Lacroix, E., Cauzid, J., Teittler, Y., Cathelineau, M., 2021. Near real-time management of spectral interferences with portable X-ray fluorescence spectrometers: application to Sc quantification in nickeliferous laterite ores. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 21, geochem2021-015. <https://doi.org/10.1144/geochem2021-015>
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: the RRUFF project, in: Armbruster, T., Danisi, R.M. (Eds.), *"Highlights in Mineralogical Crystallography."* W. De Gruyter, Berlin, Germany, p. 30.
- Lamberg, P., Hautala, P., Sotka, P., Saavalainen, S., 1997. Mineralogical balances by dissolution methodology. Presented at the IMA Commission on Ore Mineralogy Short Course, São Mamede de Infesta.
- Lanari, P., Vho, A., Bovay, T., Airaghi, L., Centrella, S., 2019. Quantitative compositional mapping of mineral phases by electron probe micro-analyser. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 478, 39–63.
- Lanari, P., Vidal, O., De Andrade, V., Dubacq, B., Lewin, E., Grosch, E.G., Schwartz, S., 2014. XMapTools: A MATLAB©-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Comput. Geosci.* 62, 227–240. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.08.010>
- Laperche, V., Lemièrre, B., 2020. Possible Pitfalls in the Analysis of Minerals and Loose Materials by Portable XRF, and How to Overcome Them. *Minerals* 11, 33. <https://doi.org/10.3390/min11010033>
- Large, R.R., McPhie, J., Gemmell, J.B., Herrmann, W., Davidson, G.J., 2001. The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration vectors in submarine volcanic successions: Some examples from Australia. *Econ. Geol.* 96, 913–938.
- Lawrence, A., Dowey, N., 2022. Six simple steps towards making GEES fieldwork more accessible and inclusive. *Area* 54, 52–59. <https://doi.org/10.1111/area.12747>
- Le Maitre, R.W., 1981. GENMIX—A generalized petrological mixing model program. *Comput. Geosci.* 7, 229–247. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(81\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0098-3004(81)90046-7)
- Leary, P.E., Crocombe, R.A., Kammrath, B.W., 2021. Introduction to Portable Spectroscopy, in: *Portable Spectroscopy and Spectrometry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1002/9781119636489.ch1>
- Legros, H., 2017. Les systèmes métallogéniques hydrothermaux à tungstène et métaux rares (Nb-Ta-Li-Sn) de la période Jurassique-Crétacé au sud de la province de Jiangxi (Chine). Université de Lorraine.
- Lemièrre, B., 2018. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *J. Geochem. Explor.* 188, 350–363. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- Lentz, D.R., Hall, D.C., Hoy, L.D., 1997. Chemostratigraphic, alteration, and oxygen isotopic trends in a profile through the stratigraphic sequence hosting the Health Steele B zone massive sulfide deposit, New Brunswick. *Can. Mineral.* 35, 841–874.

- Li, H., Zhang, L., Christy, A.G., 2011. The correlation between Raman spectra and the mineral composition of muscovite and phengite. *Ultrah.-Press. Metamorph. Elsevier* 187–212.
- Li, Y., Selby, D., Condon, D., Tapster, S., 2017. Cyclic Magmatic-Hydrothermal Evolution in Porphyry Systems: High-Precision U-Pb and Re-Os Geochronology Constraints on the Tibetan Qulong Porphyry Cu-Mo Deposit*. *Econ. Geol.* 112, 1419–1440. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2017.4515>
- Liu, Y.-J., André, S., Saint Cristau, L., Lagresle, S., Hannas, Z., Calvosa, É., Devos, O., Duponchel, L., 2017. Multivariate statistical process control (MSPC) using Raman spectroscopy for in-line culture cell monitoring considering time-varying batches synchronized with correlation optimized warping (COW). *Anal. Chim. Acta* 952, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.11.064>
- Loughlin, W.P., 1991. *Principal Component Analysis for Alteration Mapping**. Photogramm. Eng.
- Luff, W.M., Goodfellow, W.D., Juras, S.J., 1992. Evidence for a feeder pipe and associated alteration at Brunswick No. 12 massive-sulfide deposit. *Explor. Min. Geol.* 1, 167–185.
- Lund, C., Lamberg, P., Lindberg, T., 2013. Practical way to quantify minerals from chemical assays at Malmberget iron ore operations – An important tool for the geometallurgical program. *Miner. Eng.* 49, 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.005>
- Luth, S., Sahlström, F., Bergqvist, M., Hansson, A., Lynch, E.P., Sädbom, S., Jonsson, E., Andersson, S.S., Arvanitidis, N., 2022. Combined X-Ray Computed Tomography and X-Ray Fluorescence Drill Core Scanning for 3-D Rock and Ore Characterization: Implications for the Lovisa Stratiform Zn-Pb Deposit and Its Structural Setting, Bergslagen, Sweden. *Econ. Geol.* 117, 1255–1273. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4929>
- Lynch, J., 1996. Provisional Elemental Values for Four New Geochemical Soil and Till Reference Materials, Till-1, Till-2, Till-3 and Till-4. *Geostand. Newsl.* 20, 277–287. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00189.x>
- Maestracci, B., Delchini, S., Chateigner, D., Pilliere, H., Lutterotti, L., Borovin, E., 2023. Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample: New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. *J. Geochem. Explor.* 252, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107250>
- Marchetti, M., Offroy, M., Abdat, F., Branchu, P., Bourson, P., Jobard, C., Durmont, J.-F., Casteran, G., 2020. Chemometrics-Assisted Monitoring in Raman Spectroscopy for the Biodegradation Process of an Aqueous Polyfluoroalkyl Ether from a Fire-Fighting foam in an Environmental Matrix. *Environments* 7, 4. <https://doi.org/10.3390/environments7010004>
- Martínez Catalán, J.R., 2012. The Central Iberian arc, an orocline centered in the Iberian Massif and some implications for the Variscan belt. *Int. J. Earth Sci.* 101, 1299–1314. <https://doi.org/10.1007/s00531-011-0715-6>
- Meza Ramirez, C.A., Greenop, M., Ashton, L., Rehman, I. ur, 2021. Applications of machine learning in spectroscopy. *Appl. Spectrosc. Rev.* 56, 733–763. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1859525>
- Miller, P., Reid, A., Zuiderwyk, M., 1982. QEM* SEM image analysis in the determination of modal assays, mineral associations and mineral liberation, inXIV, in: *International Processing Congress*, Toronto, Canada.
- Milton, E.J., Schaepman, M.E., Anderson, K., Kneubühler, M., Fox, N., 2009. Progress in field spectroscopy. *Remote Sens. Environ.* 113, S92–S109. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2007.08.001>
- Minnis, M.M., 1984. An Automatic Point-Counting Method for Mineralogical Assessment. *AAPG Bull.* 68, 744–752.
- Morháč, M., Klíman, J., Matoušek, V., Veselský, M., Turzo, I., 1997. Background elimination methods for multidimensional coincidence γ -ray spectra. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 401, 113–132. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)01023-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)01023-1)

- Nardecchia, A., Fabre, C., Cauzid, J., Pelascini, F., Motto-Ros, V., Duponchel, L., 2020. Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data analysis strategy in LIBS imaging. *Anal. Chim. Acta* 1114, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.005>
- Neilson, M.J., Brockman, G.F., 1977. The error associated with point-counting. *Am. Mineral.* 62, 1238–1244.
- Noyé, F., 1985. Etude métallogénique des indices à étain-tungstène de Saint Mélaney (Ardèche, France). Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Offroy, M., Duponchel, L., 2016. Topological data analysis: A promising big data exploration tool in biology, analytical chemistry and physical chemistry. *Anal. Chim. Acta* 910, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.037>
- Offroy, M., Farges, T., Gaillard, P., Kuo, C.L., Chen, A.B.-C., Hsu, R.-R., Takahashi, Y., 2015a. Multivariate analysis of dim elves from ISUAL observations. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 120, 7454–7466. <https://doi.org/10.1002/2014JD023012>
- Offroy, M., Moreau, M., Sobanska, S., Milanfar, P., Duponchel, L., 2015b. Pushing back the limits of Raman imaging by coupling super-resolution and chemometrics for aerosols characterization. *Sci. Rep.* 5, 12303. <https://doi.org/10.1038/srep12303>
- O’Neil, L.P., Catling, D.C., Elam, W.T., 2018. Optimized Compton fitting and modeling for light element determination in micro-X-ray fluorescence map datasets. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 436, 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.09.023>
- Paktunc, A.D., 1998. MODAN: an interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition. *Comput. Geosci.* 24, 425–431. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(98\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(98)00018-1)
- Parian, M., Lamberg, P., 2013. Combining chemical analysis (XRF) and quantitative X-ray diffraction (Rietveld) in modal analysis of iron ores for geometallurgical purposes in Northern Sweden, in: 12th Biennial SGA Meeting on Mineral Deposit Research for a High-Tech World, Geol Survey Sweden, Uppsala, Sweden. pp. 356–359.
- Peleg, S., Keren, D., Schweitzer, L., 1987. Improving image resolution using subpixel motion. *Pattern Recognit. Lett.* 5, 223–226. [https://doi.org/10.1016/0167-8655\(87\)90067-5](https://doi.org/10.1016/0167-8655(87)90067-5)
- Piquer, J., Sanchez-Alfaro, P., Pérez-Flores, P., 2021. A new model for the optimal structural context for giant porphyry copper deposit formation. *Geology* 49, 597–601. <https://doi.org/10.1130/G48287.1>
- Piqueras, S., Duponchel, L., Offroy, M., Jamme, F., Tauler, R., de Juan, A., 2013. Chemometric Strategies To Unmix Information and Increase the Spatial Description of Hyperspectral Images: A Single-Cell Case Study. *Anal. Chem.* 85, 6303–6311. <https://doi.org/10.1021/ac4005265>
- Plas, L. van der, Tobi, A.C., 1965. A chart for judging the reliability of point counting results. *Am. J. Sci.* 263, 87–90. <https://doi.org/10.2475/ajs.263.1.87>
- Prendes, N., Menéndez, E., 2007. Digital Image Processing and MEB (BSE) Techniques in the Identification and Quantification of Minerals Phases Present in Cement and Concrete. *MRS Online Proc. Libr. OPL* 1026, 1026. <https://doi.org/10.1557/PROC-1026-C04-04>
- Press, W.H., Teukolsky, S.A. (Eds.), 1996. FORTRAN numerical recipes, 2nd ed. ed. Cambridge University Press, Cambridge [England]; New York.
- Ramboz, C., Schnapper, D., Dubessy, J., 1985. The P-V-T-X-fO₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄-bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 205–219.
- Rathmell, C., Bingemann, D., Zieg, M., Creasey, D., 2021. Portable Raman Spectroscopy: Instrumentation and Technology, in: *Portable Spectroscopy and Spectrometry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 115–145. <https://doi.org/10.1002/9781119636489.ch6>
- RéGEF – Réseau Géochimique et Expérimental Français, 2023. URL <https://www.regef.fr/> (accessed

6.28.23).

- Richards, J.P., 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geol. Rev.* 40, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.05.006>
- Ridley, J., 2013. *Ore Deposit Geology*. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139135528>
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65–71.
- Ring, U., Glodny, J., Will, T., Thomson, S., 2010. The Hellenic subduction system: high pressure metamorphism, exhumation, normal faulting, and large-scale extension. *Ann Rev Earth Plan Sci* 38, 45–76.
- Rividi, N., van Zuilen, M., Philippot, P., Ménez, B., Godard, G., Poidatz, E., 2010. Calibration of Carbonate Composition Using Micro-Raman Analysis: Application to Planetary Surface Exploration. *Astrobiology* 10, 293–309. <https://doi.org/10.1089/ast.2009.0388>
- Roda Robles, E., Pesquera Perez, A., Velasco Roldan, F., Fontan, F., 1999. The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain); characteristics and petrogenesis. *Mineral. Mag.* 63, 535–558.
- Roda-Robles, E., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I., Martins, T., Torres-Ruiz, J., 2016. Geology and mineralogy of Li mineralization in the Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Mineral. Mag.* 80, 103–126. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.049>
- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I., 2018. Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.* 95, 408–430. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.027>
- Rose, A.W., Burt, D.M., 1979. Hydrothermal alteration, in: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New-York, pp. 173–235.
- Rutt, H.N., Nicola, J.H., 1974. Raman spectra of carbonates of calcite structure. *J. Phys. C Solid State Phys.* 7, 4522. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/24/015>
- Schiering, D.W., Stein, J.T., 2021. Design Considerations for Portable Mid-Infrared FTIR Spectrometers Used for In-Field Identifications of Threat Materials, in: *Portable Spectroscopy and Spectrometry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 41–65. <https://doi.org/10.1002/9781119636489.ch3>
- Secchi, M., Zanatta, M., Borovin, E., Bortolotti, M., Kumar, A., Giarola, M., Sanson, A., Orberger, B., Daldosso, N., Gialanella, S., others, 2018. Mineralogical investigations using XRD, XRF, and Raman spectroscopy in a combined approach. *J. Raman Spectrosc.* 49, 1023–1030.
- Selmani, S., Mohamed, N., Elhamdaoui, I., Fernandes, J., Bouchard, P., Constantin, M., Sabsabi, M., Vidal, F., 2022. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of palladium in rock ore. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 196, 106523. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106523>
- Sherman, J., 1959. Simplification of a formula in the correlation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta* 15, 466–470. [https://doi.org/10.1016/S0371-1951\(59\)80341-6](https://doi.org/10.1016/S0371-1951(59)80341-6)
- Sherman, J., 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta* 7, 283–306. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(55\)80041-0](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80041-0)
- Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry copper systems. *Econ. Geol.* 105, 3–41.
- Singha, M., Singh, L., 2016. Vibrational spectroscopic study of muscovite and biotite layered phyllosilicates.
- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>

- Soltani Dehnavi, A., McFarlane, C.R., Lentz, D.R., McClenaghan, S.H., Walker, J.A., 2019. Chlorite-white mica pairs' composition as a micro-chemical guide to fingerprint massive sulfide deposits of the Bathurst mining camp, Canada. *Minerals* 9, 125.
- Šontevska, V., Jovanovski, G., Makreski, P., Raškovska, A., Šoptrajanova, B., 2008. Minerals From Macedonia. XXI. Vibrational Spectroscopy as Identificational Tool for Some Phyllosilicate Minerals. *Acta Chim. Slov.* 55.
- Stokes, A., Feig, A.D., Atchison, C.L., Gilley, B., 2019. Making geoscience fieldwork inclusive and accessible for students with disabilities. *Geosphere* 15, 1809–1825. <https://doi.org/10.1130/GES02006.1>
- Sutherland, D.N., Gottlieb, P., 1991. Application of automated quantitative mineralogy in mineral processing. *Miner. Eng.* 4, 753–762. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90063-2](https://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90063-2)
- Tarantola, A., 2005. Inverse problem theory and methods for model parameter estimation. SIAM.
- Teitler, Y., Cathelineau, M., Ulrich, M., Ambrosi, J.P., Munoz, M., Sevin, B., 2019. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites. *J. Geochem. Explor.* 196, 131–155. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.009>
- Terada, K., Osaki, S., Ishihara, S., Kiba, T., 1971. Distribution of rhenium in molybdenites from Japan. *Geochem. J.* 4, 123–141. <https://doi.org/10.2343/geochemj.4.123>
- Titley, S.R., 1982. The style and progress of mineralization and alteration in porphyry copper systems: American Southwest., in: *Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits. Southwestern North America*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 139–184.
- Tlili, A., Smith, D.C., Beny, J.-M., Boyer, H., 1989. A Raman microprobe study of natural micas. *Mineral. Mag.* 53, 165–179.
- Tompkins, S., Mustard, J.F., Pieters, C.M., Forsyth, D.W., 1997. Optimization of endmembers for spectral mixture analysis. *Remote Sens. Environ.* 59, 472–489. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(96\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(96)00122-8)
- Toropova, L.S., Eskin, D.G., Kharakterova, M.L., Dobatkina, T.V., 2017. *Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties*. Routledge, London. <https://doi.org/10.4324/9781315097541>
- Urabe, T., 1983. A comparison of footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ Geol Monogr* 5, 345–364.
- van der Meer, F., Bakker, W., 1997. Cross correlogram spectral matching: Application to surface mineralogical mapping by using AVIRIS data from Cuprite, Nevada. *Remote Sens. Environ.* 61, 371–382. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(97\)00047-3](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(97)00047-3)
- Vane, G., Goetz, A.F.H., 1988. Terrestrial imaging spectroscopy. *Remote Sens. Environ., Imaging Spectrometry* 24, 1–29. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(88\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0034-4257(88)90003-X)
- Velasco-Acebes, J., Tornos, F., Kidane, A.T., Wiedenbeck, M., Velasco, F., Delgado, A., 2019. Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt). *Min. Deposita* 54, 913–934. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0853-x>
- Vermeesch, P., 2018. Statistical models for point-counting data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 501, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.08.019>
- Voudouris, P., Mavrogonatos, C., Spry, P.G., Baker, T., Melfos, V., 2019. Porphyry and epithermal deposits in Greece: An overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. *Ore Geol Rev* 107, 654–691.
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P., Bindi, L., Moritz, R., Ortelli, M., Kartal, T., 2013. Extremely Re-Rich Molybdenite from Porphyry Cu-Mo-Au Prospects in Northeastern Greece: Mode of Occurrence, Causes of Enrichment, and Implications for Gold Exploration. *Minerals* 3, 165–191. <https://doi.org/10.3390/min3020165>
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P.G., Kartal, T., Arikas, K., Moritz, R., Ortelli, M., 2009. Rhenium-rich

- molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo–Cu–Te–Ag–Au prospect, Northern Greece: implications for the Re geochemistry of porphyry-style Cu–Mo and Mo mineralization. *Can. Mineral.* 47, 1013–1036.
- Voudouris, P., Repstock, A., Spry, P.G., Frenzel, M., Mavrogonatos, C., 2022. Physicochemical constraints on indium-, tin-, germanium-, gallium-, gold-, and tellurium-bearing mineralizations in the Pefka and St Philippos polymetallic vein- and breccia-type deposits, Greece. *Ore Geol Rev* 140, 104348.
- Wang, A., Freeman, J.J., Jolliff, B.L., 2015. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J. Raman Spectrosc.* 46, 829–845.
- Wang, D., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Yu, D., 2022. Advanced Detection Techniques Using Artificial Intelligence in Processing of Berries. *Food Eng. Rev.* 14, 176–199. <https://doi.org/10.1007/s12393-021-09298-5>
- Wang, P., 2019. On Defining Artificial Intelligence. *J. Artif. Gen. Intell.* 10, 1–37. <https://doi.org/10.2478/jagi-2019-0002>
- Warlo, M., Bark, G., Wanhainen, C., Butcher, A.R., Forsberg, F., Lycksam, H., Kuva, J., 2021. Multi-Scale X-Ray Computed Tomography Analysis to Aid Automated Mineralogy in Ore Geology Research. *Front. Earth Sci.* 9, 789372. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.789372>
- White, W.B., 1974. The Carbonate Minerals, in: Farmer, V.C. (Ed.), *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, p. 0. <https://doi.org/10.1180/mono-4.12>
- Whiten, B., 2007. Calculation of Mineral Composition from Chemical Assays. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 29, 83–97. <https://doi.org/10.1080/08827500701257860>
- Wilkinson, J.J., Baker, M.J., Cooke, D.R., Wilkinson, C.C., 2020. Exploration Targeting in Porphyry Cu Systems Using Propylitic Mineral Chemistry: A Case Study of the El Teniente Deposit, Chile. *Econ. Geol.* 115, 771–791. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4738>
- Williams-Jones, A.E., Vasyukova, O.V., 2018. The Economic Geology of Scandium, the Runt of the Rare Earth Element Litter. *Econ. Geol.* 113, 973–988. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4579>
- Wright, T.L., Doherty, P.C., 1970. A Linear Programming and Least Squares Computer Method for Solving Petrologic Mixing Problems. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81, 1995. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1970\)81\[1995:ALPALS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1970)81[1995:ALPALS]2.0.CO;2)
- Yang, K., Huntington, J.F., Browne, P.R.L., Ma, C., 2000. An infrared spectral reflectance study of hydrothermal alteration minerals from the Te Mihi sector of the Wairakei geothermal system, New Zealand. *Geothermics* 29, 377–392. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(00)00004-3)
- Zhang, J., 2010. Multi-source remote sensing data fusion: status and trends. *Int. J. Image Data Fusion* 1, 5–24. <https://doi.org/10.1080/19479830903561035>
- Zhang, Z.-M., Chen, S., Liang, Y.-Z., 2010. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst* 135, 1138–1146. <https://doi.org/10.1039/B922045C>
- Zinszner, B., Pellerin, F.-M., 2007. *A Geoscientist's Guide to Petrophysics*. Editions TECHNIP.
- Zortea, M., Plaza, A., 2009. Spatial Preprocessing for Endmember Extraction. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 47, 2679–2693. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2009.2014945>

ANNEXES

Kim Y., Fabre C., **Cauzid J.** 2022. Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106397.

Article utilisant la LIBS dans sa version portable pour identifier les carbonates ou les mélanges de carbonates. Sur des minéraux de la même classe minéralogique, les effets de matrice sont plus faibles et le signal de la LIBS devient plus quantitatif. Comme cette technique permet une détection bien plus efficace du magnésium que la XRF, sans perdre le signal de Ca, Mn et Fe, son application aux principaux carbonates permet de produire rapidement des résultats robustes.

Lacroix E., **Cauzid J.**, Teitler Y., Cathelineau M. 2021. Near real-time management of spectral interferences with portable XRF spectrometers: Application to Sc quantification in nickeliferous laterite ores. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 21(3).

Article proposant une méthode de validation des données de XRF portable lorsqu'un élément en trace (ici le scandium) a sa raie d'émission fortement affectée par la raie d'émission d'un élément majeur (ici le calcium). L'utilisation d'échantillons de référence et d'abaques construits à partir de la mesure de ces échantillons de référence permet de savoir en temps réel si la valeur obtenue est juste ou fausse. Cela apporte un élément supplémentaire dans la décision d'échantillonner ou non.

Kim Y., Caumon M.-C., Barres O., Sall A., **Cauzid J.** 2021. Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 261, 119980

Article utilisant les spectroscopies vibrationnelles dans leurs versions portables pour identifier les carbonates ou les mélanges de carbonates. La combinaison de ces deux techniques permet de reconnaître sans ambiguïté les carbonates principaux du groupe de la calcite sans ou avec très peu de préparation.

Nardecchia A., Fabre C., **Cauzid J.**, Pelascini F., Motto–Ros V., Duponchel L. 2020. Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data analysis strategy in LIBS imaging. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Masson, 1114, pp.66–73.

Article de chimiométrie pour la caractérisation minéralogique d'un échantillon sur la base d'une carte hyperspectrale acquise par μ LIBS. Les données produites correspondent à plusieurs milliers de valeurs (un spectre LIBS) en chaque point d'une carte de plusieurs millions de pixels. L'étude de tels volumes d'informations par des méthodes de classification permet d'extraire en un temps raisonnable les signaux faibles contenus dans le cube de données.

Bonnet, J., **Cauzid, J.**, Testemale, D., Kieffer, I., Proux, O., Lecomte, A., Bailly, L. (2017). Characterization of germanium speciation in sphalerite (ZnS) from Central and Eastern Tennessee, USA, by X-ray absorption spectroscopy. *Minerals*, 7, pp. 79-94.

Article sur la spéciation du germanium dans les sphalérites des gisements de type Mississippi Valley Type du Tennessee. Diverses spéciations en substitution du zinc au sein du réseau de la sphalérite ou sous forme d'inclusions d'oxydes ont pu être mesurées.

1 **Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS**
2 **instrument: First applications to single minerals and mineral mixtures**

3 Yonghwi Kim^{a*}, Cécile Fabre^a, Jean Cauzid^a

4 ^a*GeoResources Laboratory –Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239,*
5 *F-54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France*

6 ***Corresponding author: yonghwi.kim@univ-lorraine.fr, Tel.: +33-(0)7-67-08-37-92**

7 **Abstract**

8 Natural carbonate standards of calcite structure were analysed using a handheld Laser-
9 Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) device to investigate the spectral applicability for
10 quantitative analysis in the Ca-Mg-Fe-Mn carbonate system. To obtain an initial
11 understanding of the relationship between the elemental concentrations and LIBS signals, the
12 determination coefficient (R^2), root mean square error (RMSE) and mean arctangent absolute
13 percentage error (MAAPE) for cross-validation and forecast accuracy were used, respectively.
14 To relate the changes in spectral characteristics to the mineral content of carbonate mixtures,
15 different spectral ratios were compared with mixture ratios between the two carbonate
16 minerals. We found that spectral information from LIBS emission lines showed high
17 correlations to their elemental concentration (Ca, Mg, Fe, and Mn), and their spectral ratios in
18 carbonate mixtures showed a linear correlation with mineral content. Principal component
19 analysis (PCA) was investigated the chemometric capability of the discrimination for
20 carbonate minerals. This study demonstrates that handheld LIBS can be effectively applied in
21 the field for the discrimination and identification of carbonate endmembers and their
22 quantification for the case of mixtures.

23 **Keywords:** Handheld LIBS; Carbonate minerals; Univariate calibration curve; Quantitative analysis;
24 Principal component analysis.

25 **1. Introduction**

26 Carbonates are widespread on Earth and involved in a variety of geologic processes, most notably as
27 sedimentary deposits but also as secondary weathering products, hydrothermal deposits, and as the
28 result of metamorphism. Carbonate minerals are formed by the combination of a $(\text{CO}_3)^{2-}$ ion with
29 various monovalent or divalent cations. There are approximately 60 known carbonates minerals and
30 the commonest rock-forming carbonate minerals within the trigonal crystal system are calcite
31 (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), siderite (FeCO_3), rhodochrosite (MnCO_3), dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$),
32 and ankerite ($\text{Ca}[\text{Fe,Mg,Mn}][\text{CO}_3]_2$) (Deer et al., 2013). Mineral discrimination and quantitative
33 analysis of carbonate minerals act as important indicators in mineral resource exploration. In
34 particular, the composition of carbonates, which are widely distributed in near-surface environments
35 as a host rock related to numerous metalliferous ore deposits, are easily changed by thermal sources
36 due to strong solubility in high-temperature hydrothermal fluids, and also much faster dissolvability
37 than silicate minerals at similar temperatures (Ridley, 2013). Thus, this mineralogical characteristic
38 can be used as a pathfinder to locate hidden ores. However, in the field, numerous carbonates may
39 display similar characteristics in colour, grain size, and texture, and a series of changes in composition
40 also make it complicated to discriminate between them with the naked eye.

41 A geological model of the Elvira Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) deposit in the South-
42 Eastern Iberian Pyrite Belt (IPB) is currently being developed by the Consejo Superior de
43 Investigaciones Científicas (CSIC) and the Minas de Aguas Teñidas SAU (MATSA) mining company
44 in the NEXT (New Exploration Technologies) project (G.A. No. 776804), funded by the European
45 Union's Horizon 2020 research and innovation programme. This project aims to develop new geo-
46 models and novel sensitive exploration technologies, and one of the tasks involved focuses on
47 obtaining rapid, reliable, and efficient data in the field within this frame. Although the specific
48 characteristics of the stratigraphic sequence and the style of mineralization associated with the Elvira
49 deposit have not been yet studied in detail, the vectors to the ores can be based on the mineralogical
50 and geochemical variation from the Sotiel-Migollas massive sulfide cluster due to the westward
51 continuation of the Elvira deposit (Gisbert et al., 2019). Alteration characteristics in the Sotiel-

52 Migollas area show that the least hydrothermally altered shale mainly consists of a foliated
53 groundmass of fine-grained illite \pm muscovite, sparse pyrite, disperse grains of anhedral quartz,
54 carbonates, ilmenite (altered to rutile), and zircon (Velasco-Acebes et al., 2019). In areas affected by
55 hydrothermal alteration, chloritic alteration is closely associated with zones of brecciation or veinlets
56 of carbonates and sulfides \pm quartz (Gisbert et al., 2019). Furthermore, the hydrothermal carbonates
57 associated with the ores in Sotiel-Migollas show a systematic variability according to depth with a
58 predominance of dolomite in the deepest part under the ore, which is gradually replaced by ferroan
59 dolomite in the intermediate zone to ankerite and even siderite in the shallowest part (Velasco-Acebes
60 et al., 2019). This study is included in the NEXT project, which is focused on indicative minerals such
61 as carbonates and chlorites present in the Elvira deposit for mineral identification and the
62 compositional variations in the same mineral group using handheld LIBS as well as other portable
63 spectroscopic techniques such as XRF, Raman, medium infrared and visible-near infrared to short-
64 wavelength infrared spectroscopy. This means that access to the carbonate composition in the field is
65 of great interest for geologists wishing to better deal with a potential mineral deposit. Recent
66 developments of light portable spectroscopic tools have provided useful information for non-experts
67 or in situations where geological interpretation is difficult, e.g., obscure alteration zones or rocks
68 including opaque minerals in the field.

69 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been already widely used for qualitative and
70 quantitative analysis in mineralogical and geochemical research by observing the position and
71 intensity of specific each elemental emission line in the spectra. LIBS can be quantified by the
72 intensity of plasma emission lines at specific wavelengths proportional to the elemental abundance as
73 the Boltzmann equation also describes (Radziemski and Cremers, 1989). The most common approach
74 to LIBS quantitative analysis relies on establishing a univariate calibration curve generated after LIBS
75 measurements on standards with certified composition. The calibration curves of characteristic
76 elements for carbonate references have already been investigated by applying the peak intensity of
77 each elemental emission line, but the target minerals were only calcium carbonate endmembers
78 analysed by a laboratory device (Lazic et al., 2004). As qualitative analysis for carbonates, the

79 laboratory LIBS set-up has demonstrated its potential to characterize carbonates by calculating the
80 correlation coefficient of the emission intensity for each pair of LIBS spectra (Harmon et al., 2009;
81 McMillan et al., 2007). The correlation coefficient using similarity is effective when applied to
82 diverse mineral groups as a simple univariate analysis between two LIBS spectra, but the same
83 mineral family or minerals having similar composition are difficult to discriminate. Furthermore,
84 carbonates have been identified on the surface in extra-terrestrial environments and therefore the
85 importance of real-time analysis in the field has been increasing in situations where numerous
86 samples cannot be brought to the laboratory for further bulk analyses (Bultel et al., 2019; Carter et al.,
87 2013; Ehlmann et al., 2009; Rivkin et al., 2006; Senesi et al., 2021). Lanza et al. (2010) reported that
88 different carbonates could be distinguished from igneous materials, and each other, thanks to
89 multivariate techniques on LIBS spectra using the replicate of the ChemCam instrument onboard the
90 Curiosity rover under simulated Martian conditions.

91 Handheld LIBS devices are able to perform real-time determination in the field with limited sample
92 pre-treatment. They also enable accurate and faster analyses than other conventional techniques
93 usually present in the laboratory such as Electronic Micro Probe Analysis or Laser Ablation –
94 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A portable LIBS device can help geologists to make
95 decisions in the field by providing quick sample screening and discriminating between rocks or
96 minerals with rapid control of concentrate quality (Fabre, 2020; Foucaud et al., 2019). This developed
97 technique, therefore, makes it possible to reduce analysis delay and cost, and save energy and
98 manpower. Harmon et al. studied the identification and classification between different mineral
99 groups and within the same carbonate group through multivariate analyses using the LIBS spectra
100 obtained by a handheld instrument (Harmon et al., 2017). To date, no studies have reported elemental
101 quantification using a handheld LIBS analyser on univariate calibration methods for the common
102 carbonate minerals in the calcite structure.

103 The aim of this study was therefore to develop an optimized methodology using a handheld LIBS
104 analyser to quantify elemental information among the different carbonates in the field. For this study,

105 the area of cation emission lines was compared with the abundance of a single element obtained from
106 a set of carbonate-mineral standards in the Ca-Mg-Fe-Mn system. Furthermore, emission-line ratios
107 were investigated with respect to the synthetic mixtures of two carbonate minerals. Different ratios of
108 spectral lines associated with compositional and quantitative changes were compared in order to
109 determine the most diagnostic parameters and methodology in the field.

110 **2. Materials and methods**

111 ***2.1. Sample preparation***

112 The standards used in this study consisted of 6 natural carbonate minerals with 13 reference
113 samples, including calcite (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), siderite (FeCO_3), rhodochrosite (MnCO_3),
114 dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), and ankerite ($\text{Ca}[\text{Fe,Mg,Mn}][\text{CO}_3]_2$) (Table 1). In this study, the samples
115 were prepared from carbonate powders with grain sizes less than 50 μm were pressed. Portable X-Ray
116 Fluorescence (pXRF) and handheld LIBS spectra were obtained from pellets of a 13 mm diameter and
117 2 mm in thickness which were prepared using a 10-ton hydraulic press.

118 Synthetic mixtures of calcite, ankerite, and dolomite were used to assess the quantitative
119 relationship between their spectral characteristics and mineralogical compositions. The mixture sets of
120 two reference samples such as calcite-ankerite, calcite-dolomite, and ankerite-dolomite were prepared
121 in different proportions, weighing 25:75, 50:50, and 75:25. Since calcite (2.72), ankerite (2.93), and
122 dolomite (2.86) had similar densities, the pressed pellets of the mixtures were prepared by applying a
123 mass ratio in two-component experiments (Deer et al., 2013).

124 ***2.2. Experimental setup***

125 ***2.2.1. Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy***

126 As the ultimate objective of this study is effective carbonate identification and quantification in the
127 field, all the elementary analyses were undertaken using LIBS and XRF portable devices. Portable
128 XRF data were performed with a Thermo Fisher Scientific Niton XL3t GOLDD+ handheld
129 spectrometer. The instrument uses an Ag-anode X-ray tube with a voltage of 50 kV and is equipped

130 with a silicon drift detector (SDD). It operates the Main, Low, High, and Light filters with a duration
131 of 30 seconds for each filter. The spectral data was automatically interpreted by the Mining Cu/Zn
132 mode, which is effective for the measurement of lighter elements such as Mg, Al, Si, P, and S. In order
133 to obtain a statistically reliable result, the elemental concentrations of each sample were averaged
134 from 5 measurements at the same point with an 8 mm diameter for an analytical window. The
135 elemental concentrations obtained from pXRF for Ca, Mg, Fe, and Mn were calibrated with atomic
136 absorption spectroscopy (A800; Perkin Elmer, Norwalk, CT) (Table 1).

137 *2.2.2. Handheld Laser Induced-Breakdown Spectroscopy*

138 The Handheld Z-300 LIBS analyser (Sci-Aps ©, Woburn, MA) is equipped with multiple CCD-
139 based spectrometers covering the acquisition of the entire spectral range, from 180 nm to 960 nm. The
140 portable instrument employs a 1064 nm Nd:YAG pulsed laser with a 50 µm focused beam size,
141 operating 5 – 6 mJ per pulse to the sample and 10 Hz repetition rate. All the LIBS spectra were
142 measured under a constant argon flow from an integrated and replaceable argon purge inside the
143 instrument. The argon environment was shown to yield higher emission intensities (i.e., 10-fold
144 increase) and minimize the effect of air on the LIBS signal (Iida, 1990). The pressure of argon gas in
145 this study was controlled to maintain it at around 12 psi.

146 For each pellet, the Element Pro mode was used on 5 randomly chosen locations (Fig. 1). Each
147 location was measured with a 15-point square grid on three lines, and the step size between the
148 ablated craters was set at 60 µm to avoid the effects by overlapping between craters. Each point of the
149 grid consists of 4 successive single shots after one first cleaning shot, thus the total 60 LIBS
150 measurements collected for each location were averaged into one LIBS spectrum per sample in order
151 to reflect the ‘bulk’ composition of the sample. The Relative Standard Deviations reported in the
152 calibration curves are those calculated on the LIBS analyses carried out for the 5 different locations.

153 *2.3. Standard Normal Variate (SNV) transformation*

154 LIBS spectra are often normalized in order to take into account signal fluctuations and thus obtain
155 enhanced analytical performance. Standard Normal Variate (SNV) transformation, which is one of the
156 pre-processing methods commonly applied in Near-Infrared spectroscopy or Raman spectroscopy,
157 allows the quality in LIBS to be increased by reducing the signal fluctuations observed in the LIBS
158 data (Barnes et al., 1989; Heraud et al., 2006; Rinnan et al., 2009; Romero-Torres et al., 2006). This
159 transformation could replace normalization with a spectral line and could also be used to eliminate the
160 fluctuations of experimental conditions (external factors) such as temperature, pressure, and pulse
161 energy. SNV calculation is processed on each spectrum individually by centering the spectrum on the
162 mean value and then dividing the corrected spectrum by the standard deviation of the original
163 spectrum (Eqs. (1)):

$$164 \quad I_{\text{SNV}}(\lambda) = \frac{I_{\text{Raw}} - I_{\text{Mean}}}{\sigma} \quad (1)$$

165 where I_{SNV} represents the normalized intensity calculated for a given wavelength λ of the LIBS
166 spectrum; I_{Raw} is the raw intensity for a given wavelength of the LIBS spectrum; I_{Mean} is the intensity
167 of the baseline corresponding at the given wavelength; σ , the standard deviation of the original
168 spectrum. A few studies have been made of SNV on LIBS spectra and these demonstrated good
169 correlations between the SNV-corrected LIBS data and elemental concentration values in the context
170 of quantitative analysis (Ismaël et al., 2011; Syvilay et al., 2019, 2015). For this reason, we compared
171 the initial and SNV-corrected LIBS data of the carbonate standards and mixtures used in this study in
172 order to examine the different R^2 , RMSE, and MAAPE values.

173 **2.4. Intensity and integrated area**

174 To verify the spectral emission for different carbonates and the carbonate mixtures quantitatively,
175 we implemented three different methods using intensity and integrated area from the LIBS spectra as
176 detailed hereafter and summarized in Figure 2. The first method consists of simply extracting the
177 maximum pixel intensity of a selected emission line. The other two methods are based on the
178 calculation of the peak area and involve either the total area with a straight baseline at zero or the net

179 area method, which sets the start and stop points at the valley between the peaks. Both total and net
180 area were calculated by Spectragryph v1.2.13 after exporting the spectra from the handheld device
181 (Menges, 2020). The three methods of data extraction presented in Figure 2 were applied to the
182 spectral emission lines of calcium, magnesium, iron, and manganese, respectively.

183 **2.5. Emission line selection**

184 The raw LIBS spectra, which is the sum of the spectra obtained in a single point of the grid pattern,
185 are acquired from the integral software of Z300. It should be prioritized for quantitative analysis to
186 select each key atomic line (i.e., Ca, Mg, Fe, and Mn) exhibiting linear correspondence to the peak
187 area and the elemental concentration. The following criteria for the selection of the emission line were
188 chosen: under-saturated and minimum self-absorption; good signal to noise ratio (SNR); avoiding
189 spectral interference; intensity variation with the elemental concentration (Haddad et al., 2014). These
190 criteria excluded many candidate lines which have been commonly used in previous studies. The
191 candidate lines commonly used in previous studies with respect to Ca, Mg, Fe, and Mn are listed in
192 Table 2. This method requires assigning each peak of the LIBS spectra to the corresponding element
193 in agreement with the NIST or AtomTrace databases.

194 In the case of Ca, two emission-line candidates of calcium for carbonates in previous studies and
195 three newly confirmed lines in this study were compared to the changes in calcium concentration
196 (Lanza et al., 2010; McMillan et al., 2007). Univariate calibration curves for concentration
197 measurement are established by comparing the LIBS signals, such as peak intensity or area, on the
198 vertical axis with concentration values of the analyte on the horizontal axis. Nonlinear calibration
199 curves are inappropriate for concentration estimation because signal changes according to the increase
200 in elemental concentration are constant at higher concentrations. This nonlinear behaviour, which is
201 not proportional to the concentration, can be explained by self-absorption or saturation effects
202 (Haddad et al., 2014). As a result, all the Ca emission lines except 558.9 nm were thus not selected
203 (Fig. 3).

204 Regarding Mg, all three emission-line candidates in previous studies correspond at least one reason
205 in the criteria of the line selection above, so they are excluded from the subsequent study (Table 2,
206 Díaz Pace et al., 2011; Lanza et al., 2010; McMillan et al., 2007). For example, the magnesite sample
207 in Figure 4 shows a dip at the peak of the Mg emission line at 285.2 nm. This dip, known as “self-
208 reversal”, is produced by the concomitance of a temperature gradient and an electron density gradient
209 in the plasma (Rezaei et al., 2020). The self-reversal can give rise to a doubt of two lines and interfere
210 with LIBS quantitative analysis. Furthermore, this region has spectral interference with the atomic
211 emission line of Fe I 285.2 nm, thus the siderite sample has the most intense peak in spite of low Mg
212 content (2.17 wt.%) (Fig. 4). For this reason, the concentration and mixing ratio were compared in
213 consideration of both the intensity and the total/net area as the spectral parameters. In this study, the
214 relatively weak Mg 309.7 nm was preferred to other strong Mg emission lines since it has a linear
215 correlation with compositional variation and is located in a region with less interference from other
216 lines.

217 The representative emission line for Fe was selected at 495.8 nm since the other Fe emission line at
218 404.6 nm interferes with the manganese emission line at 404.9 nm. Both manganese emission-line
219 candidates are saturated, but one peak at 478.3 nm displays a higher linear correlation coefficient (R^2)
220 of 0.98 with stronger intensity than the other peak. In conclusion, the representative emission lines for
221 Ca I (558.9 nm), Mg I (309.7 nm), Fe I (495.8 nm), and Mn I (478.3 nm) were selected for this
222 carbonate investigation (Fig. 5).

223 **3. Results**

224 ***3.1. Quantification of major element contents***

225 ***3.1.1 Error calculation***

226 To work towards understanding the relationship between the elemental concentrations and between
227 the peak intensity or area, the determination coefficient (R^2), which is a simple and common
228 univariate statistical model, was given by:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

where \hat{y}_i represents the reference values of concentration, y_i the predicted ones, and \bar{y} the average value of \hat{y}_i over N samples in the dataset. This regression formulation only takes into account observational errors in the dependent variable and could therefore be effective for the calibration dataset and for cross-validation. However, since the R^2 is definitely not sufficient to assess the predictive ability of a model, other model assessments were necessary to support the estimation of accuracy for a quantitative method.

Root mean square error (RMSE) is one of the most frequently standard methods using a quadratic scoring rule to measure the error of a model in predicting quantitative data. The RMSE, which is directly interpretable in terms of measurement units, is defined for parameter an estimate as:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (2)$$

Although RMSE is considered an excellent general-purpose error metric for numerical predictions, RMSE only compares prediction errors of different models or model configurations for a particular variable and not between variables, as it is scale-dependent. In order to evaluate the validation curve, mean absolute percentage error (MAPE) is commonly used as a non-scale dependent measure. However, this metrics has the significant disadvantage of producing infinite or undefined values for zero or close-to-zero actual values. To address this issue linked to MAPE, the mean arctangent absolute percentage error (MAAPE) proposed by [Kim and Kim in 2016](#) was used in this study as an alternative statistical function of forecast accuracy, which is defined in Eqs. (3),

$$MAAPE = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (AAPE_t) \quad (3)$$

where N is the number of samples

$$AAPE_t = \arctan\left(\left|\frac{A_t - F_t}{A_t}\right|\right).$$

251 where A_t and F_t represent the actual and forecast values at the sample t , respectively. Ideally, the R^2
252 value should be equal to 1, while the RMSE and MAAPE values are equal to 0.

253 In order to avoid possible overfitting, which may occur if data are adjusted very well to the training
254 data but exhibit a low predictive capacity, they were validated by the leave-one-out cross-validation
255 (LOOCV) method by which one sample is taken out from the training set and used later for testing. In
256 this method as an external validation, a concentration can be predicted for the external sample and
257 compared with the reference value. The process was repeated by leaving each sample out of the
258 training so that all samples could be validated by the model trained with the remaining $N-1$ samples.

259 *3.1.2 Results for calibration curves*

260 [Figure 6](#) shows four elements of interest in the LIBS emission spectrum with respect to each
261 representative carbonate mineral. For each region in a spectrum, the spectral parameters such as
262 intensity and total/net area were analysed without either normalization or baseline correction. The
263 univariate calibration curves were developed by analysing the intensity and integrated area of each
264 atomic emission line against elemental abundance ([Fig. 7](#)). The vertical error bars correspond to the
265 Relative Standard Deviation (RSD) of the peak information calculated over 5 locations containing
266 each of the 15 analysed zones. The horizontal error bars represent the error range of the different
267 concentrations obtained using the portable XRF, with a maximum of 0.3, 1.8, 0.5, and 0.4 wt.%, for
268 Ca, Mg, Fe, and Mn, respectively.

269 Each calibration curve of Ca displays a linear correlation between LIBS data and Ca concentration
270 with higher R^2 values than 0.96 in all the variables with different RMSE (i.e., 3.01 wt.% for intensity
271 and net area, and 3.10 wt.% for total area) ([Fig. 7](#)). MAAPE shows that net area (0.41) is the best
272 parameter for Ca quantification than the other parameters (0.50). All the calibration curves in Fe
273 showed very high R^2 values over 0.99, but the net area displayed the best RMSE and MAAPE values,
274 1.09 wt.% and 0.45, respectively. Mn shows very high R^2 values higher than 0.98 with similar RMSE
275 in the variables ([Fig. 7](#)). However, MAAPE values vary diversely, exhibiting the lowest value (0.80)
276 in the total area method, and the highest value (0.91) in the net area method. In the case of magnesium,

277 the calibration curve was created by excluding rhodochrosite due to spectral interference with
278 manganese emission lines in LIBS. Similar R^2 values were shown based on the three LIBS parameters,
279 with the highest value at 0.90 for the intensity method, and the lowest value at 0.87 for the total area
280 method. Although the intensity parameter shows the best fit for Mg based on R^2 and RMSE, the
281 MAAPE value from the net area method displayed the lowest value (0.67) as compared to the
282 intensity method (0.75). Comprehensive analysis among determination coefficient (R^2), RMSE values
283 of each calibration curve, and prediction accuracy (MAAPE), led us to conclude that the use of peak
284 intensity or integration using the net area method is the best approach to obtain satisfactory univariate
285 models for each element, whereas Ca, Mg, Fe, and Mn can be directly quantified using the LIBS
286 analyses.

287 Leave-one-out cross-validation (LOOCV) method was performed to avoid possible overfitting due
288 to a small number of samples in the training set. The calculation of the predicted value for the
289 elemental concentration was repeated by removing each sample out of the total 13 carbonate samples
290 in each spectral parameter. Therefore, all the samples could be validated by the model trained with the
291 remaining 12 samples. Comparison of evaluation between the models and LOOCV results is
292 summarized in [Table 3](#).

293 The calibration curves for Ca have the same R^2 and similar RMSE of the LOOCV in the intensity
294 and net area. R^2 from LOOCV of the total area is lower than that of the calibration curve by showing
295 similar RMSE values. The MAAPE values of the Ca calibration curves were lower than those of
296 LOOCV at all LIBS parameters. We found that all the parameters in Fe have very high R^2 values with
297 low RMSE and MAAPE for both the calibration curves and the LOOCV. For manganese and
298 magnesium, the R^2 and MAAPE values are similar between the calibration curves and the LOOCV.
299 However, RMSE values in the LOOCV have higher than those of the calibration curves. These results
300 proved that the LIBS parameters for each element, especially the intensity or net area, are linearly
301 correlated with the elemental concentrations.

302 ***3.1.3 Ratios of emission lines for carbonate discrimination***

303 Correlations between specific LIBS emission-line ratios using maximum intensity were established
304 to investigate the applicability of carbonate discrimination using a handheld LIBS analyser in the field.
305 Fe# ($\text{Fe\#} = \text{Fe}/[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn}]$), Mg# ($\text{Mg\#} = \text{Mg}/[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn}]$), Mg/Mn, and Fe/Ca were
306 plotted against each other (Fig. 8). Fe#-Mg# was found to show separation among ankerite, magnesite,
307 and siderite, but calcite, rhodochrosite, and dolomite were close, making it difficult to discriminate
308 between them (Fig. 8A). Fe/Ca-Mg# is difficult to apply for ankerite and siderite because they are
309 adjacent to each other (Fig. 8B). However, Fe#-Mg/Mn and Fe/Ca-Mg/Mn were found to exhibit clear
310 separation of the single carbonate clusters from each other. Therefore, these two ratios seem to be the
311 most suitable variables for efficiently distinguishing carbonate minerals of the calcite structure (Fig.
312 8C and D). Since carbonate minerals are defined as solid solution which has a continuous
313 compositional variation in a single crystalline phase (Deer et al., 2013), we did not make boundaries
314 separating the carbonate groups in Figure 8.

315 *3.2. Synthetic carbonate mixtures*

316 The emission LIBS spectra dramatically change according to the difference in the mineral content
317 of calcite-ankerite, calcite-dolomite, and ankerite-dolomite, which can be found in various geological
318 environments. As the content of calcite increased in the calcite-ankerite mixtures, the emission
319 intensity of Mg, Mn, and Fe, excluding Ca, was also found to increase without any change to its
320 wavelength position (Fig. 9). These characteristics were similarly found in the calcite-dolomite
321 mixtures, but the Mg peak in the 308.8-310.4 nm region has a doublet (Fig. 10) in contrast to ankerite
322 with a triplet (Fig. 9). In order to correlate the changes in spectral characteristics with the mineral
323 content of carbonate mixtures, we compared the ratio using the intensity and area obtained from the
324 LIBS spectrum with the mixture ratios (i.e., 25:75, 50:50, and 75:25) between the two carbonate
325 minerals. Each mixture was compared with Mg/Ca and Fe/Ca ratios using the emission lines of
326 calcium, magnesium, and iron. The calcite-ankerite mixture displayed a good level of correlation in
327 both Mg/Ca and Fe/Ca ratios, and especially the intensity and the total area method displayed good R^2 ,
328 RMSE, and MAAPE values (Fig. 11, Table 4). In the calcite-dolomite mixture, only Mg/Ca ratio

329 showed a linear tendency due to low Fe content in both calcite and dolomite endmembers. In this case,
330 the intensity method has the highest R^2 (0.995) with the best RMSE and MAAPE values of 2.59 wt.%
331 and 0.24, respectively (Fig. 11).

332 The two-component experiment was carried out on a mixture of ankerite ($\text{Ca}[\text{Fe,Mg,Mn}][\text{CO}_3]_2$)
333 and dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$) to investigate the gradual changes of a solid ankerite-dolomite solution
334 with similar chemical composition and continuously compositional changes (Fig. 12). The calibration
335 obtained with the Mg/Ca ratio is not sufficient for carbonate discrimination because the Mg and the
336 Ca contents do not differ significantly enough in the two reference minerals (Fig. 13). In fact, only Fe
337 and Mn can be used to discriminate a potential mixture of these two end members. Thus, a significant
338 result was obtained from the Fe/Ca ratio, and the intensity and the total area methods gave R^2 values
339 higher than 0.990 with lower RMSE of 3.58 and 3.15 wt.%, respectively. Furthermore, MAAPE
340 values in Fe/Ca ratio indicates that the intensity and the total area method are good indicators for
341 carbonate quantification of ankerite-dolomite mixtures (Fig. 13, Table 4). These results confirmed that
342 we could use the LIBS technique to investigate the potential content differences in unknown
343 carbonate mixtures.

344 **3.3. Principal component analysis (PCA)**

345 Principal component analysis (PCA) is one of the most widely used chemometric procedures for
346 multivariate data systems. It reduces the dimensions of the input data to reveal the simple underlying
347 structure that provides an adequate visual representation of that data. PCA of the LIBS spectra was
348 carried out using FactoMineR (Factor Analysis and Data Mining with R) package in the R platform
349 (Lê et al., 2008; R Core Team, 2013; Team, 2015). To systematically investigate the chemometric
350 capability for carbonate discrimination, four different datasets were used: i) all the signals from the
351 entire LIBS spectra, ii) the total area calculated from the region of interest of LIBS spectra for the four
352 selected emission lines used in this study, iii) the net area of each selected emission line, and iv) LIBS
353 total area and the concentration of the four cations obtained from pXRF (Fig. 14). Based on our
354 results above, we further carried out PCA by adding the binary carbonate mixtures among calcite,

355 ankerite, and dolomite with the LIBS dataset i), ii), and iii). All the datasets were applied baseline
356 correction and normalization to the total area of the spectrum processed by Spectragryph v1.2.15
357 (Menges, 2020).

358 The entire spectrum corresponds to the LIBS broadband spectra, which consists of all the intensities
359 in the whole wavelength region of the detector from 180 to 960 nm. The data for the entire spectrum
360 projected on the PC1 vs. PC2 plane account for 72.58% of the variance. The PCA plot shows that
361 rhodochrosite, siderite, and magnesite are well classified and scattered on the PCA plot, while calcite,
362 dolomite, and ankerite are clustered closely together (Fig. 14A). In the ankerite-dolomite solid
363 solution, one dolomite sample (Fe#: 0.024) is plotted between another dolomite sample (Fe#: 0.017)
364 and the ankerite sample (Fe#: 0.23) instead of being separated from each carbonate group (Fig. 14A).
365 This result shows that the dataset consisting of all the LIBS signals from the entire region is the
366 simplest to apply to PCA compared to the other datasets since it is directly applicable after exporting
367 and correcting the LIBS data. However, we also confirmed that this dataset required much time
368 consumption according to many variables (i.e., 8262 variables) and difficulty in distinguishing among
369 calcite, dolomite, and ankerite from the PCA plot. The PCA plot consisting of the total area calculated
370 from the region of interest of four emission lines shows the best classification for carbonate
371 discrimination, exhibiting 74.81% for the sum of the PC1 and PC2 (Fig. 14B). Each mineral phase is
372 clustered each other, and the dolomite samples are well separated away from the ankerite ones.
373 Furthermore, the dolomite and ankerite are located on the trendline between calcite and magnesite,
374 and between calcite and siderite, respectively (Fig. 14B). The sum of the PC1 and PC2 for the other
375 datasets were 77.04% and 72.96%, respectively (Fig. 14C and D). The PCA plot using the net area
376 shows well scattered among the carbonates, but magnesite and rhodochrosite are gathered from each
377 other (Fig. 14C). The last plot consisting of the LIBS total area and four elemental concentrations
378 from pXRF (Fig. 14D) has a similar distribution with the one using the total area only (Fig.14B).
379 Therefore, this result shows that LIBS data using the total area is able to provide effective carbonate
380 classification.

381 The coefficients of determination for ii) the total area and iii) the net area between the primary
382 variables and the principal components are shown in [Table 5](#). Calculated coefficients of determination
383 from both parameters show that Ca variable has the highest more than 0.98 in the first principal
384 component. Due to the necessity to explain the variance of all the variables, the three principal
385 components are used to cover the satisfactory level of variance representation of all the variables more
386 than 0.99. For Mg and Mn variables from the total area, the second principal components explain
387 more than 0.52 of the variances. Fe variable from the total area is explained that 0.55 falls on the third
388 principal component. From the net area, the second principal component explains 0.71 of the variance
389 of Fe variable, and more than 0.94 of the variance Mg and Mn variables in the third principal
390 component.

391 To further examine carbonate classification, the three mixture samples (i.e., calcite-dolomite,
392 calcite-ankerite, and ankerite-dolomite) used in this study were added in PCA. The two PCs account
393 for 69.49% of the total variance among the entire spectra ([Fig. 15A](#)). The plot of the monomineralic
394 carbonates was similar to the PCA plot shown in [Fig. 14A](#). The clusters of the mixtures are located
395 between the endmembers, but the points for the calcite-dolomite mixtures do not show a linear
396 correlation ([Fig. 15A](#)). On the other hand, the region of interest from the LIBS total area, which
397 explains the total variances of the two PCs as 75.95%, is not only well separated among the single
398 carbonates but also all the binary mixtures show linear distribution on the score plot between the
399 endmembers used in mixing ([Fig. 15B](#)). In the case of the net area, all the mixtures are located
400 together with the single carbonates, accounting for 77.94% of the variance. However, the mixture
401 plots do not show any linear correlation for the corresponding endmembers ([Fig. 15C](#)). Furthermore,
402 this PCA plot does not distinguish between magnesite and rhodochrosite; thus, PCA using the net area
403 did not well discriminate carbonate groups nor recognise the content changes in the mixtures. This
404 result suggests that the PCA result of the region of interest from LIBS total area can effectively
405 distinguish both carbonate phases and mixtures by automatically making unknown samples identified
406 against carbonate endmembers.

407 **4. Discussion**

408 ***4.1. Standard Normal Variate (SNV) transformation***

409 LIBS spectra are commonly normalized to take into account signal fluctuations and thus obtain
410 enhanced analytical performance. However, normalization in LIBS does not indicate that normalized
411 data always provide better analytical performance than uncorrected ones, thus this is still an open
412 question (Guezenoc et al., 2019). Table 6 shows the assessment values comparing the initial spectra
413 used in this study with SNV-corrected spectra for the four emission lines of the carbonate standards
414 spectra and the spectral ratios of the carbonate mixtures used in this study. The quantitative models
415 were considered at the intensity and net area parameters of each emission line, and the calibration
416 curve for magnesium excluded the rhodochrosite sample due to spectral interference with manganese
417 emission lines. Since the total area method can be only applied to the spectra having positive values,
418 this method was excluded from the SNV spectra, which have both positive and negative values in the
419 target regions. The initial spectra of the carbonate standards have similar R^2 and RMSE values in Fe
420 and Mn compared to the SNV-corrected spectra. The SNV spectra in Fe shows better MAAPE values
421 than the those of the initial spectra, but the other elements displayed similar prediction abilities in both
422 spectra. In the case of Ca, the calibration models from the initial spectra have better coefficient of
423 determination and smaller prediction errors. Although Mg emission line shows a good correlation in
424 SNV-corrected spectra, the difference with the initial spectra is not significant. In the case of the
425 models from the carbonate mixtures reported in Table 6, the values of R^2 , RMSE, and MAAPE are not
426 significantly different from the initial LIBS data and after SNV transformation. In conclusion, SNV
427 transformation in the carbonate minerals and the mixtures exhibits a better or worse predictive ability
428 than the model built from non-corrected data. This result can be interpreted as fewer matrix effects
429 and signal fluctuations due to the same sample condition prepared as pellets in this study. For this
430 reason, we consider that it is better for studies of this type only to involve results obtained from the
431 initial data.

432 ***4.2. Applicability of LIBS portable device in the field***

433 This study was carried out on the flat surface of pelletized monomineralic samples and mixtures
434 consisting of the same carbonate group. However, in the field, diverse mixtures commonly exist,
435 showing various particle sizes and different mineral groups. Previous LIBS studies for mineral
436 identification of heterogeneous mixtures used different methods of chemometrics such as PCA,
437 Singular Value Decomposition (SVD), Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLSDA), and
438 Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square (MCR-ALS) (Haddad et al., 2014; Harmon
439 et al., 2019; Khajehzadeh and Kauppinen, 2015). Assuming that another portable technique can be
440 added, the combination of LIBS-Raman or LIBS-IR analysis is the most appropriate to identify
441 carbonate minerals in the field. A portable Raman and a portable IR analysis are both mineralogical
442 analyses, and they are also effective to recognize the compositional changes for Ca-Mg-Fe-Mn
443 carbonate minerals of calcite structure (Kim et al., 2021). The user needs to export the LIBS data from
444 the handheld device, but this method proposed in this study does not need any pre-processing such as
445 normalization and curve-fitting by maximally reducing the data management. After the carbonate
446 group is firstly identified by the above methods, the spectral ratios and the calibration curves in our
447 study will be useful for distinguishing detailed carbonate classification and mixing ratios between
448 carbonate minerals.

449 **5. Conclusion**

450 This quantitative study aimed to compare chemical compositions with LIBS data using natural
451 carbonate endmembers, and two synthetic mixtures of three carbonates in a two-component system.
452 They were used to approach the quantitative relationship between their spectral characteristics and
453 also between their mineralogical proportions. Based on the values of determination coefficient and
454 predictive ability, we demonstrated that all the LIBS parameters for each element, especially the
455 intensity or net area, are linearly correlated with the elemental concentrations acquired from a portable
456 XRF device. Furthermore, the LIBS spectral ratios using Fe#-Mg/Mn and Fe/Ca-Mg/Mn confirmed
457 clear separation of the single carbonate clusters from each other. While the calcite-ankerite mixture
458 displayed a good level of correlation with both the Mg/Ca and the Fe/Ca ratio using the intensity and
459 the total area method, the Mg/Ca ratio using the intensity method showed a higher linear tendency

460 only in the calcite-dolomite mixtures due to low Fe content in both calcite and dolomite endmember.
461 Meanwhile, a significant result was obtained from the Fe/Ca ratio using the intensity and total area
462 method with the different iron content in the ankerite-dolomite mixtures. These quantitative results
463 suggest that the spectral data using the intensity method from handheld LIBS are effectively applied
464 to determine the chemical composition and discrimination of carbonate minerals. The linear
465 correlations in the carbonate mixtures show potential for subsequent quantitative analysis for mineral
466 mixtures in the field. In the future in this NEXT project, this spectral information will be applied to
467 the core samples from the Elvira deposit, providing mineralogical and elemental information for both
468 qualitative and quantitative analysis. The PCA using the region of interest from LIBS data could also
469 be helpful to apply carbonate discrimination and quantification in carbonate mixtures.

470

471 **Acknowledgment**

472 This research is part of the NEXT project, supported by funding from the European Union's Horizon
473 2020 research and innovation program under Grant Agreement No. 776804 – H2020-SC5-2017. We
474 thank all the anonymous reviewers for their critical reviews and comments.

475

476 **Captions**

477 Table 1. Elemental concentrations for carbonate mineral references used in this study.

478 Table 2. Candidate emission lines for each element used in this study.

479 Table 3. Comparison of evaluation between the models and LOOCV results.

480 Table 4. The RMSE and MAAPE values for calibration and forecast accuracy among
481 different carbonate mixtures by using Mg/Ca and Fe/Ca spectral ratios from the different
482 methods.

483 Table 5. Determination coefficients for the region of interest for the total area and the net area
484 from LIBS spectra between primary variables and principal components.

485 Table 6. Comparison of R^2 , RMSE, and MAAPE values between initial spectra and SNV
486 spectra for the elements and the mixtures.

487 Figure 1. Experimental protocol on pellets with the handheld LIBS pixel mode.

488 Figure 2. Three methods for data extraction from LIBS spectrum.

489 Figure 3. Scatter plots of LIBS maximum pixel intensity of different calcium emission lines
490 vs. calcium concentration from pXRF.

491 Figure 4. SNV corrected LIBS spectra of the emission line at 285 nm from carbonate and
492 silicate minerals.

493 Figure 5. Average LIBS spectrum of the ankerite sample from the spectral database.

494 Figure 6. Four elements of interest in the initial LIBS emission spectrum for each natural
495 carbonate standard.

496 Figure 7. Calibration curves between emission lines from the three extraction methods and
497 the elemental concentration.

498 Figure 8. The spectral intensity ratios using the emission lines of the four cations from LIBS
499 spectra.

500 Figure 9. LIBS spectra of the four emission lines within the calcite-ankerite mixtures.

501 Figure 10. LIBS spectra of the four emission lines within the calcite-dolomite mixtures.

502 Figure 11. Boxplot of the Mg/Ca and Fe/Ca spectral ratio obtained by LIBS analysis on the
503 calcite-dolomite (blue) and calcite-dolomite (red) mixtures.

504 Figure 12. LIBS spectra of the four emission lines within the ankerite-dolomite mixtures.

505 Figure 13. Boxplot of the Mg/Ca (blue) and Fe/Ca (red) spectral ratio obtained by LIBS
506 analysis of the ankerite-dolomite mixture.

507 Figure. 14. PCA scores biplot for the natural carbonate standards using LIBS data and/or
508 pXRF data. (A) Entire region of LIBS spectra, (B) Region of interest for the total area of each
509 element, (C) Region of interest for the net area of each element, and D) LIBS total area with
510 pXRF data.

511 Figure. 15. PCA scores biplot for the natural carbonate standards and the binary mixtures
512 using LIBS data and/or pXRF data.

513

514 **References**

515 Barnes, R.J., Dhanoa, M.S., Lister, S.J., 1989. Standard Normal Variate Transformation and De-
516 trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl. Spectrosc.*, AS 43, 772–777.

517 Bultel, B., Viennet, J.-C., Poulet, F., Carter, J., Werner, S.C., 2019. Detection of Carbonates in
518 Martian Weathering Profiles. *Journal of Geophysical Research: Planets* 124, 989–1007.
519 <https://doi.org/10.1029/2018JE005845>

520 Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P., Mangold, N., Murchie, S., 2013. Hydrous minerals on Mars as
521 seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view. *Journal of*
522 *Geophysical Research: Planets* 118, 831–858. <https://doi.org/10.1029/2012JE004145>

523 Deer, W.A., FRS, Howie, R.A., Zussman, J., 2013. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*.
524 Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/DHZ>

525 Díaz Pace, D., Gabriele, N., Garcimuño, M., D'Angelo, C., Bertuccelli, G., Bertuccelli, D., 2011.
526 Analysis of Minerals and Rocks by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectroscopy Letters* 44,
527 399–411. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.573048>

528 Ehlmann, B., Mustard, J., Murchie, S., Poulet, F., Bishop, J., Brown, A., Calvin, W., Clark, R., Des
529 Marais, D., Milliken, R., Roach, L., Roush, T., Swayze, G., Wray, J., 2009. Orbital Identification of
530 Carbonate-Bearing Rocks on Mars. *Science (New York, N.Y.)* 322, 1828–32.
531 <https://doi.org/10.1126/science.1164759>

532 Fabre, C., 2020. Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for geology: A critical
533 review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 166, 105799.
534 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105799>

535 Foucaud, Y., Fabre, C., Demeusy, B., Filippova, I.V., Filippov, L.O., 2019. Optimisation of fast
536 quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy.
537 *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 158, 105628.
538 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.017>

539 Gisbert, G., Losantos, E., Pons, J.M., Videira, J.C., Tornos, F., 2019. Elvira: a new shale-hosted VMS
540 deposit in the Iberian Pyrite Belt.

541 Guezenoc, J., Gallet-Budynek, A., Bousquet, B., 2019. Critical review and advices on spectral-based
542 normalization methods for LIBS quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*
543 *Spectroscopy* 160, 105688.

544 Haddad, J., Canioni, L., Bousquet, B., 2014. Good practices in LIBS analysis: Review and advices.
545 *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101, 171–182.
546 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.039>

547 Harmon, R.S., Hark, R.R., Throckmorton, C.S., Rankey, E.C., Wise, M.A., Somers, A.M., Collins,
548 L.M., 2017. Geochemical Fingerprinting by Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.
549 *Geostandards and Geoanalytical Research* 41, 563–584. <https://doi.org/10.1111/ggr.12175>

550 Harmon, R.S., Lawley, C.J.M., Watts, J., Harraden, C.L., Somers, A.M., Hark, R.R., 2019. Laser-
551 Induced Breakdown Spectroscopy—An Emerging Analytical Tool for Mineral Exploration. *Minerals*
552 9, 718. <https://doi.org/10.3390/min9120718>

553 Harmon, R.S., Remus, J., McMillan, N.J., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J.L., DeLucia, F.C.,
554 Miziolek, A.W., 2009. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid
555 analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry* 24, 1125–1141.
556 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.009>

557 Heraud, P., Wood, B.R., Beardall, J., McNaughton, D., 2006. Effects of pre-processing of Raman
558 spectra on in vivo classification of nutrient status of microalgal cells. *Journal of Chemometrics* 20,
559 193–197. <https://doi.org/10.1002/cem.990>

560 Iida, Y., 1990. Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples.
561 *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 45, 1353–1367. [https://doi.org/10.1016/0584-](https://doi.org/10.1016/0584-8547(90)80188-O)
562 [8547\(90\)80188-O](https://doi.org/10.1016/0584-8547(90)80188-O)

563 Ismaël, A., Bousquet, B., Pierrès, K.M.-L., Travaillé, G., Canioni, L., Roy, S., 2011. In Situ Semi-
564 Quantitative Analysis of Polluted Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Appl.*
565 *Spectrosc.*, AS 65, 467–473.

566 Khajehzadeh, N., Kauppinen, T.K., 2015. Fast mineral identification using elemental LIBS technique.
567 *IFAC-PapersOnLine*, 4th IFAC Workshop on Mining, Mineral and Metal Processing MMM 2015 48,
568 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.10.089>

569 Kim, S., Kim, H., 2016. A new metric of absolute percentage error for intermittent demand forecasts.
570 *International Journal of Forecasting* 32, 669–679. <https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2015.12.003>

571 Kim, Y., Caumon, M.-C., Barres, O., Sall, A., Cauzid, J., 2021. Identification and composition of
572 carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable
573 devices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 261, 119980.
574 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119980>

575 Lanza, N.L., Wiens, R.C., Clegg, S.M., Ollila, A.M., Humphries, S.D., Newsom, H.E., Barefield, J.E.,
576 2010. Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate
577 minerals on Mars. *Appl. Opt.*, AO 49, C211–C217. <https://doi.org/10.1364/AO.49.00C211>

578 Lazic, V., Fantoni, a, Colao, a, Santagata, A., Moroneb, A., Spizzichino, V., 2004. Quantitative
579 laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability
580 of plasma parameters and of ablation rate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 429.
581 <https://doi.org/10.1039/b315606k>

582 Lê, S., Josse, J., Husson, F., 2008. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of*
583 *Statistical Software* 25, 1–18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>

584 McMillan, N.J., Harmon, R.S., De Lucia, F.C., Miziolek, A.M., 2007. Laser-induced breakdown
585 spectroscopy analysis of minerals: Carbonates and silicates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*
586 *Spectroscopy, A Collection of Papers Presented at the 4th International Conference on Laser Induced*
587 *Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2006)* 62, 1528–1536.
588 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.037>

589 Menges, F., 2020. Spectragryph-optical spectroscopy software, Version 1.2. 14, 2020.

590 R Core Team, Rf., 2013. R: A language and environment for statistical computing. R foundation for
591 statistical computing Vienna, Austria.

592 Radziemski, L.J., Cremers, D.A., 1989. Laser-induced plasmas and applications.

593 Rezaei, F., Cristoforetti, G., Tognoni, E., Legnaioli, S., Palleschi, V., Safi, A., 2020. A review of the
594 current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in Laser
595 Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 169, 105878.

596 Ridley, J.R., 2013. *Ore Deposit Geology*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139135528>

597 Rinnan, Å., Berg, F. van den, Engelsens, S.B., 2009. Review of the most common pre-processing
598 techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 1201–1222.
599 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>

600 Rivkin, A.S., Volquardsen, E.L., Clark, B.E., 2006. The surface composition of Ceres: Discovery of
601 carbonates and iron-rich clays. *Icarus* 185, 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.08.022>

602 Romero-Torres, S., Pérez-Ramos, J.D., Morris, K.R., Grant, E.R., 2006. Raman spectroscopy for
603 tablet coating thickness quantification and coating characterization in the presence of strong
604 fluorescent interference. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41, 811–819.
605 <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.033>

606 Senesi, G.S., Harmon, R.S., Hark, R.R., 2021. Field-portable and handheld laser-induced breakdown
607 spectroscopy: Historical review, current status and future prospects. *Spectrochimica Acta Part B:*
608 *Atomic Spectroscopy* 175, 106013. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106013>

609 Syvilay, D., Guezenoc, J., Bousquet, B., 2019. Guideline for increasing the analysis quality in laser-
610 induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 161, 105696.
611 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105696>

612 Syvilay, D., Wilkie-Chancellier, N., Trichereau, B., Texier, A., Martinez, L., Serfaty, S., Detalle, V.,
613 2015. Evaluation of the standard normal variate method for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
614 data treatment applied to the discrimination of painting layers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*
615 *Spectroscopy* 114, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.022>

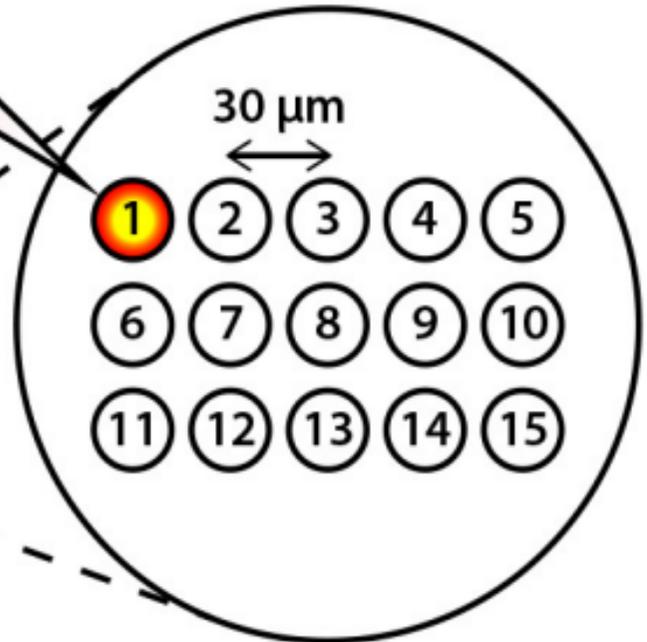
616 Team, Rs., 2015. RStudio: integrated development for R. RStudio, Inc., Boston, MA URL <http://www.rstudio.com> 42, 14.

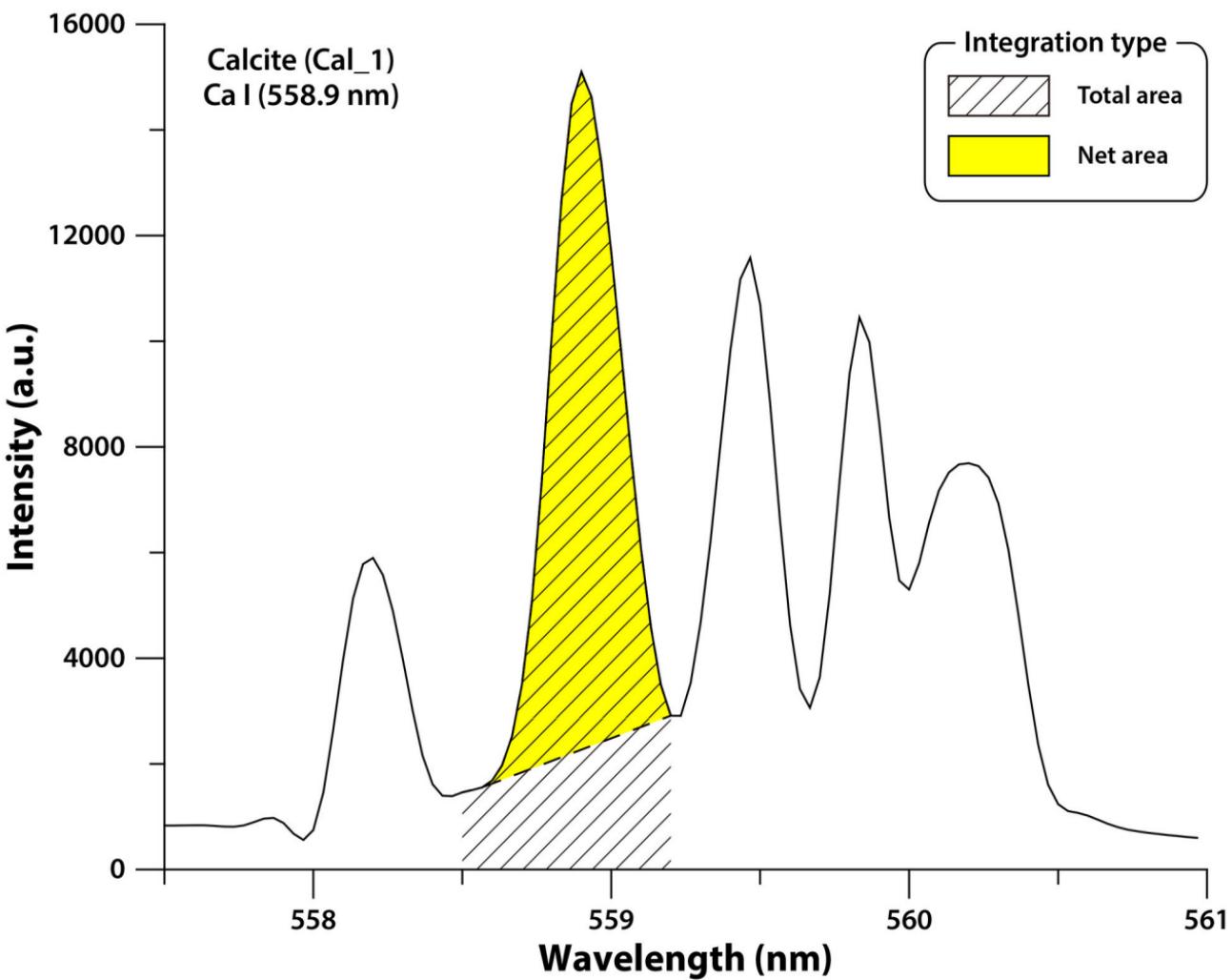
618 Velasco-Acebes, J., Tornos, F., Kidane, A.T., Wiedenbeck, M., Velasco, F., Delgado, A., 2019.
619 Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt).
620 *Miner Deposita* 54, 913–934. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0853-x>

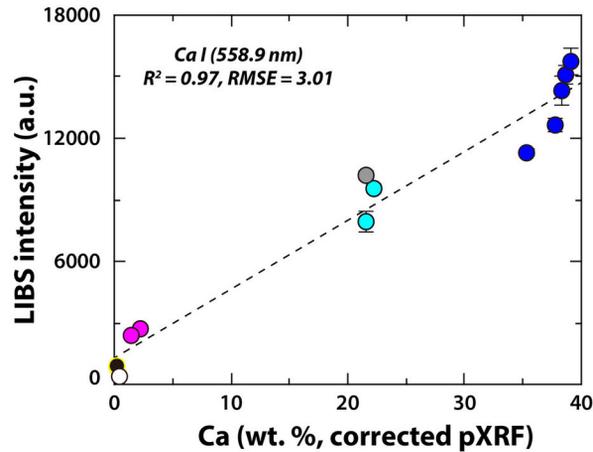
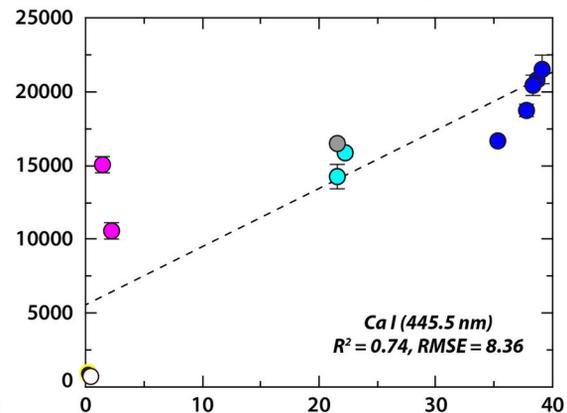
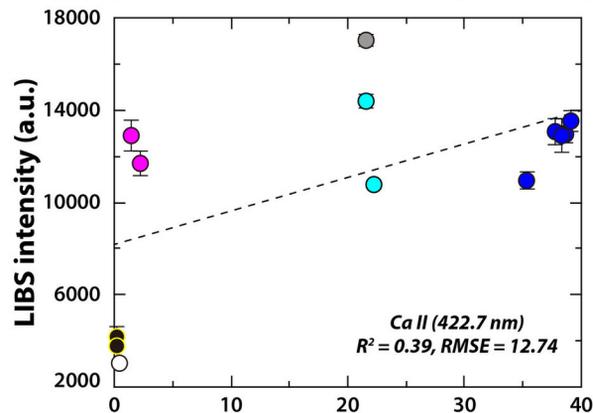
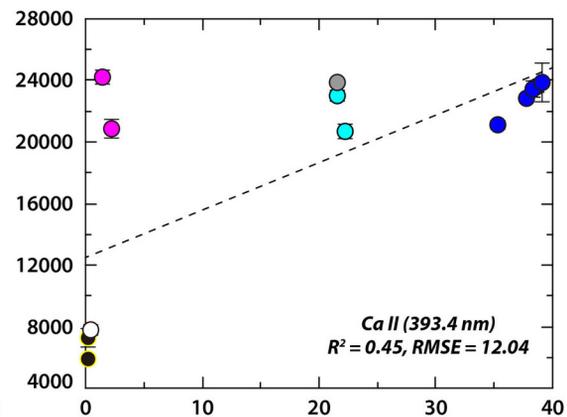
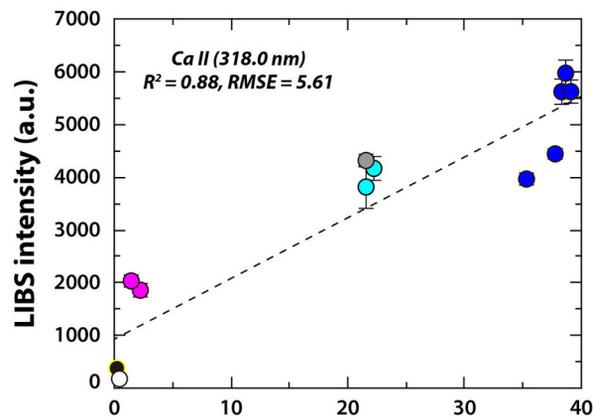
621



- 5 Random locations
- 1 Cleaning shot
- 4 laser shots for each point
- Average of 4 data shots







Mg I (285.2 nm)

Intensity (a.u.)

magnesite (Mgs_1)
(Mg: 25.77, Fe: 2.96)

dolomite (Dol_2)
(Mg: 13.85, Fe: 0.87)

ankerite (Ank_1)
(Mg: 0.00, Fe: 8.85)

rhodochrosite (Rhd_2)
(Mg: 5.97, Fe: 1.40)

calcite (Cal_1)
(Mg: 0.00, Fe: 0.39)

siderite (Sid_2)
(Mg: 0.00, Fe: 45.43)

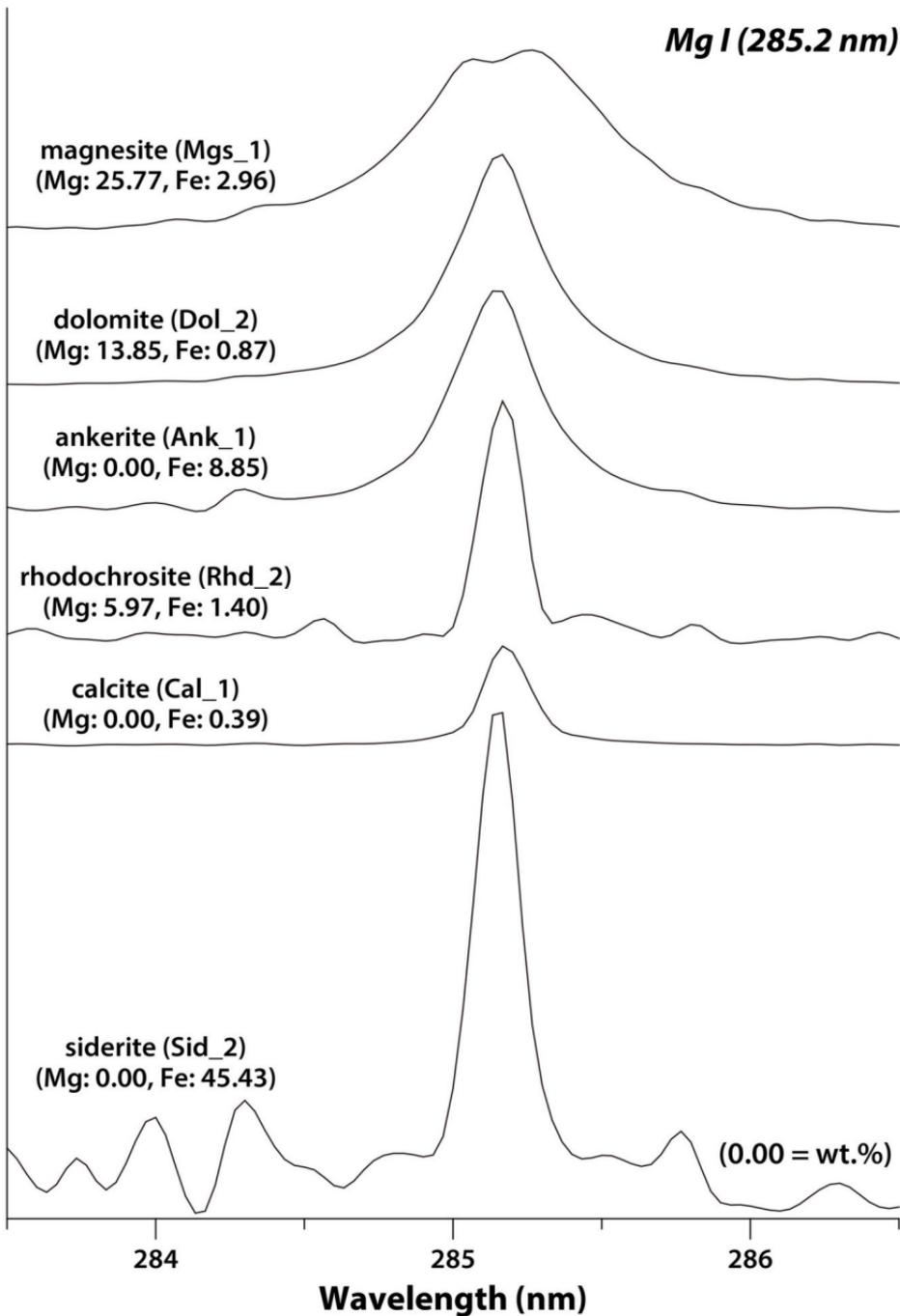
(0.00 = wt.%)

284

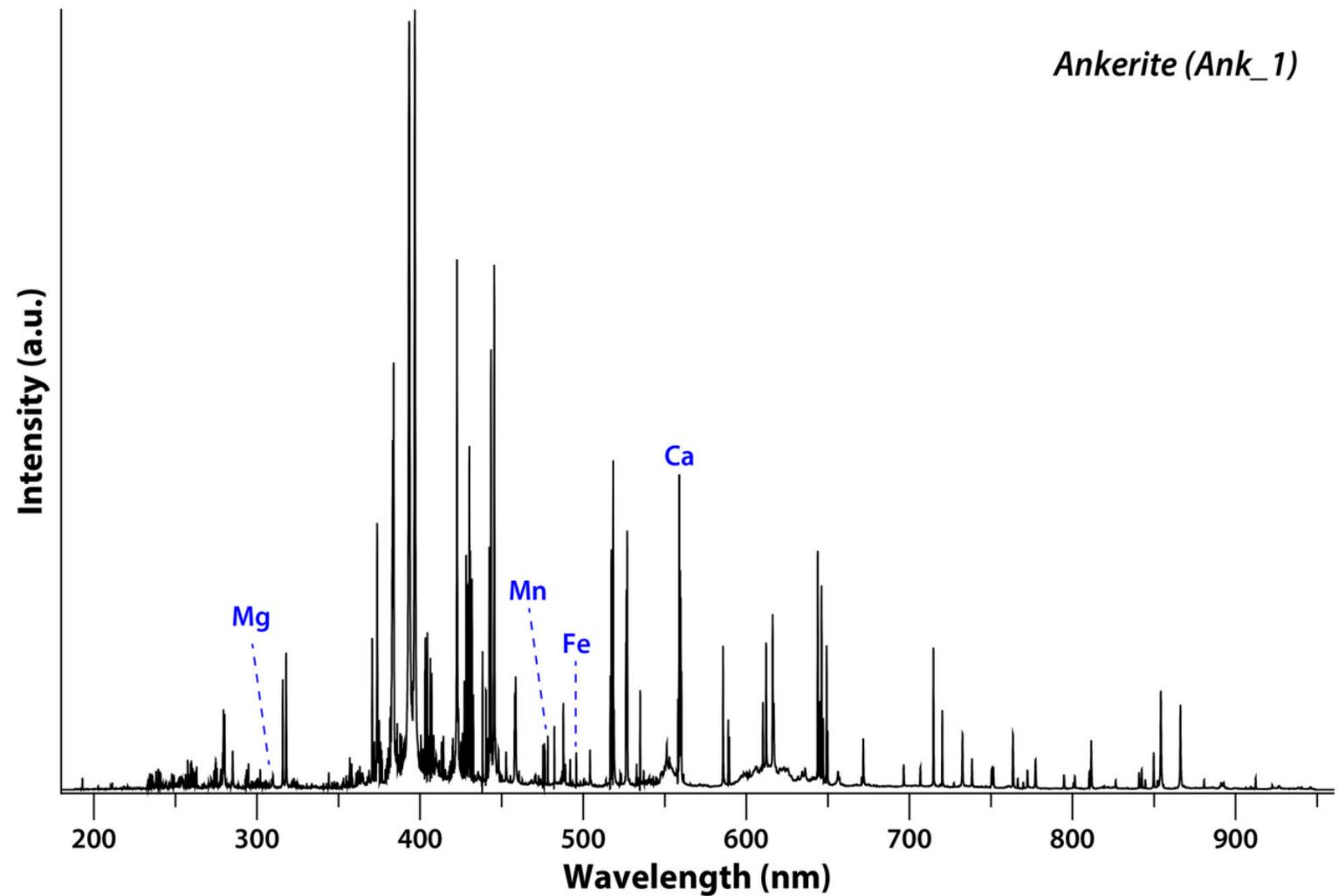
285

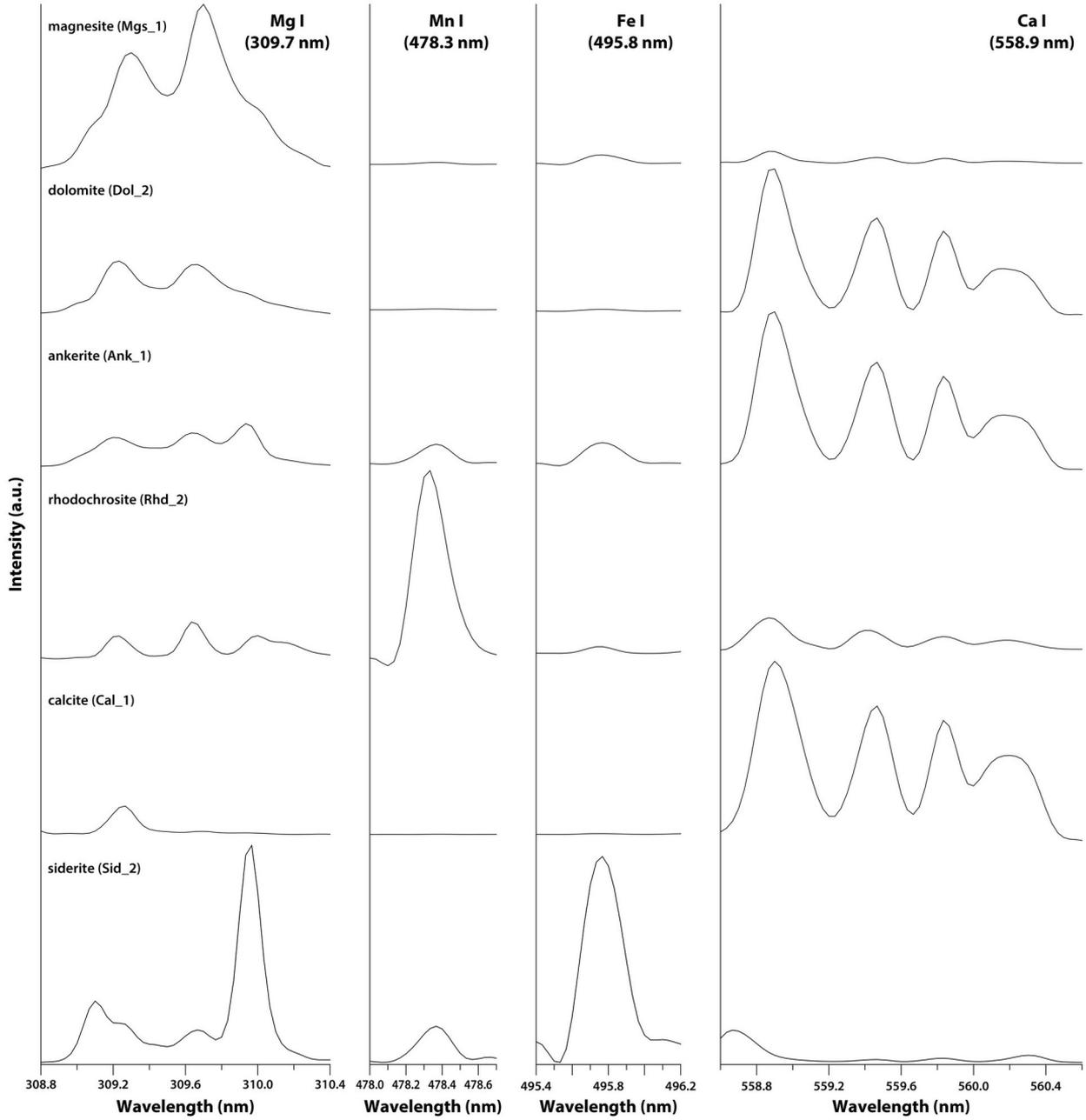
286

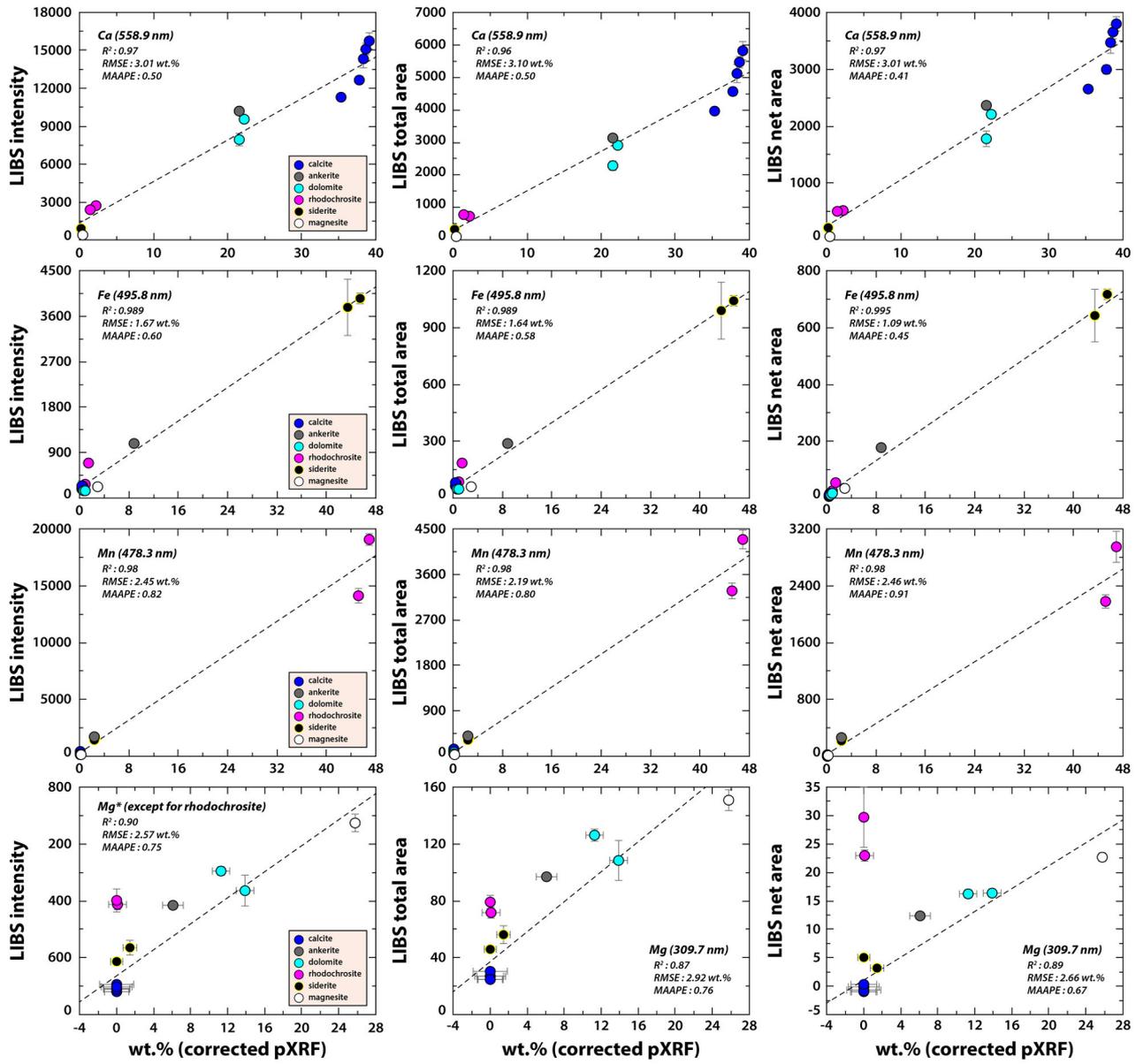
Wavelength (nm)

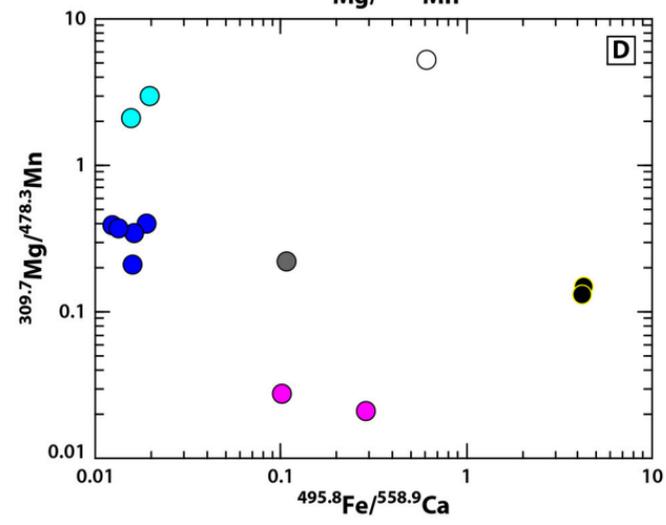
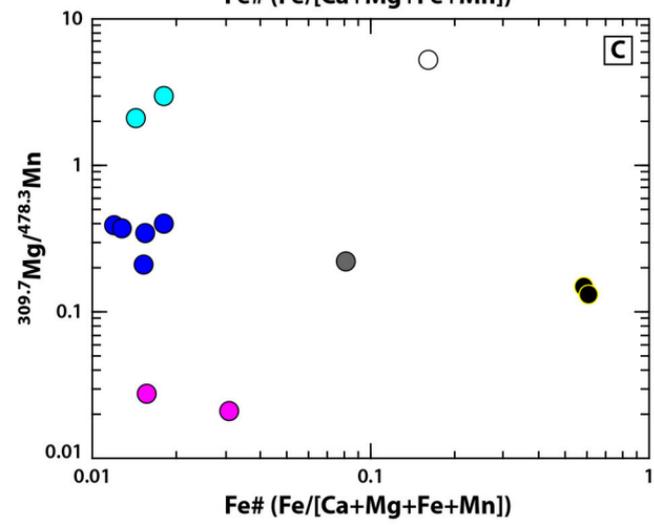
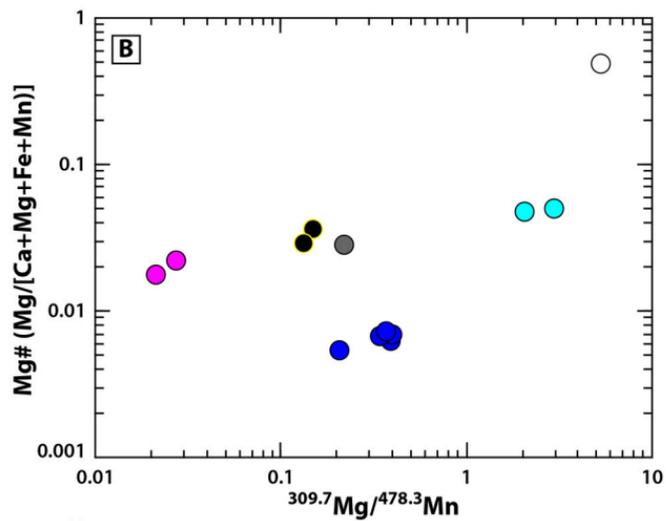
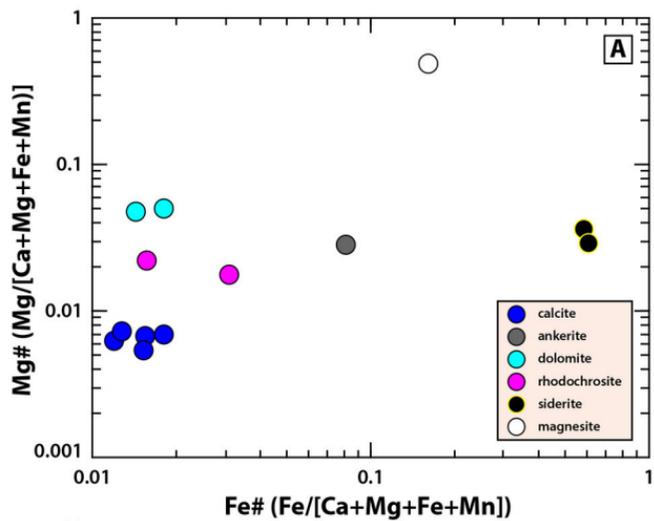


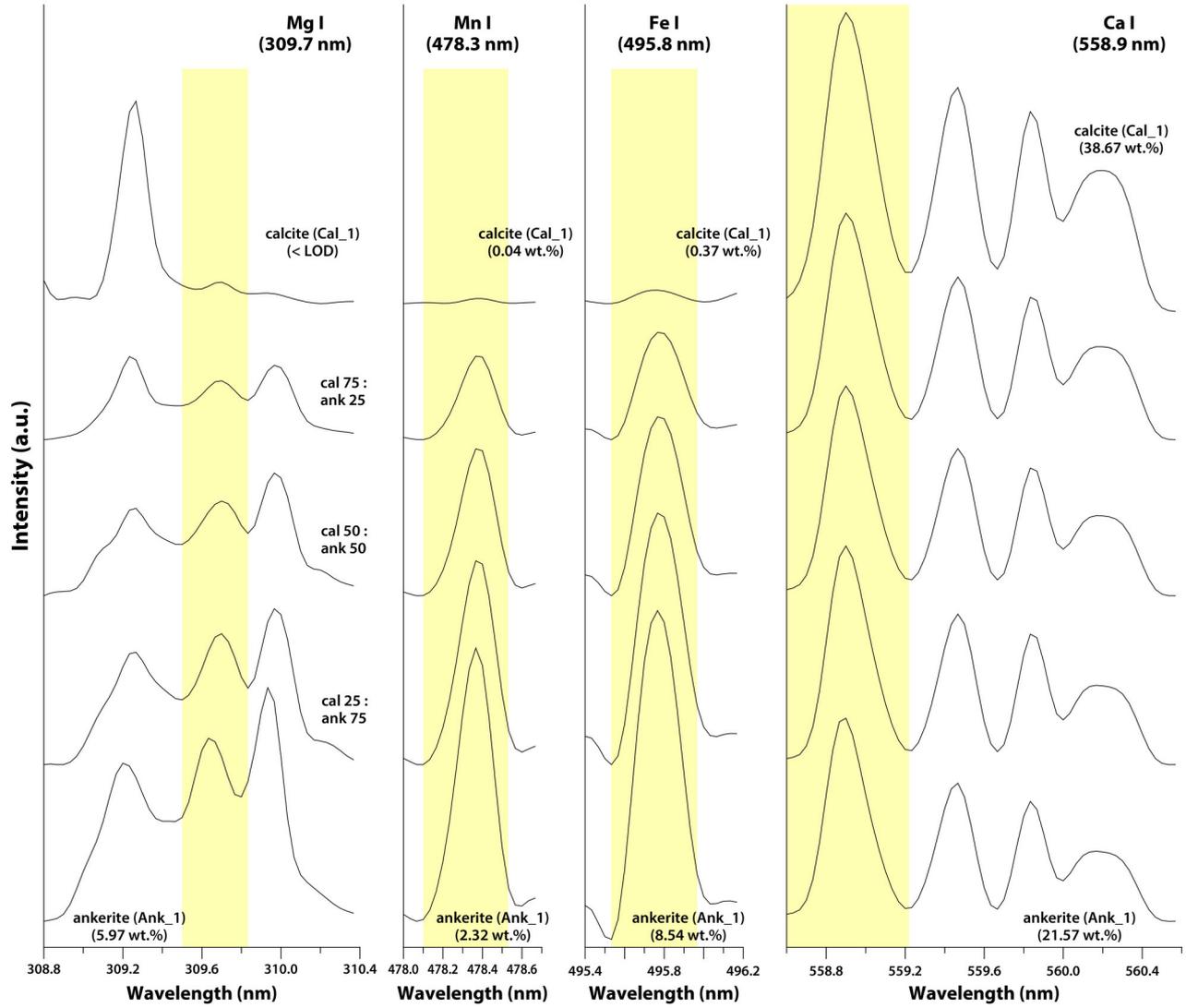
Ankerite (Ank_1)

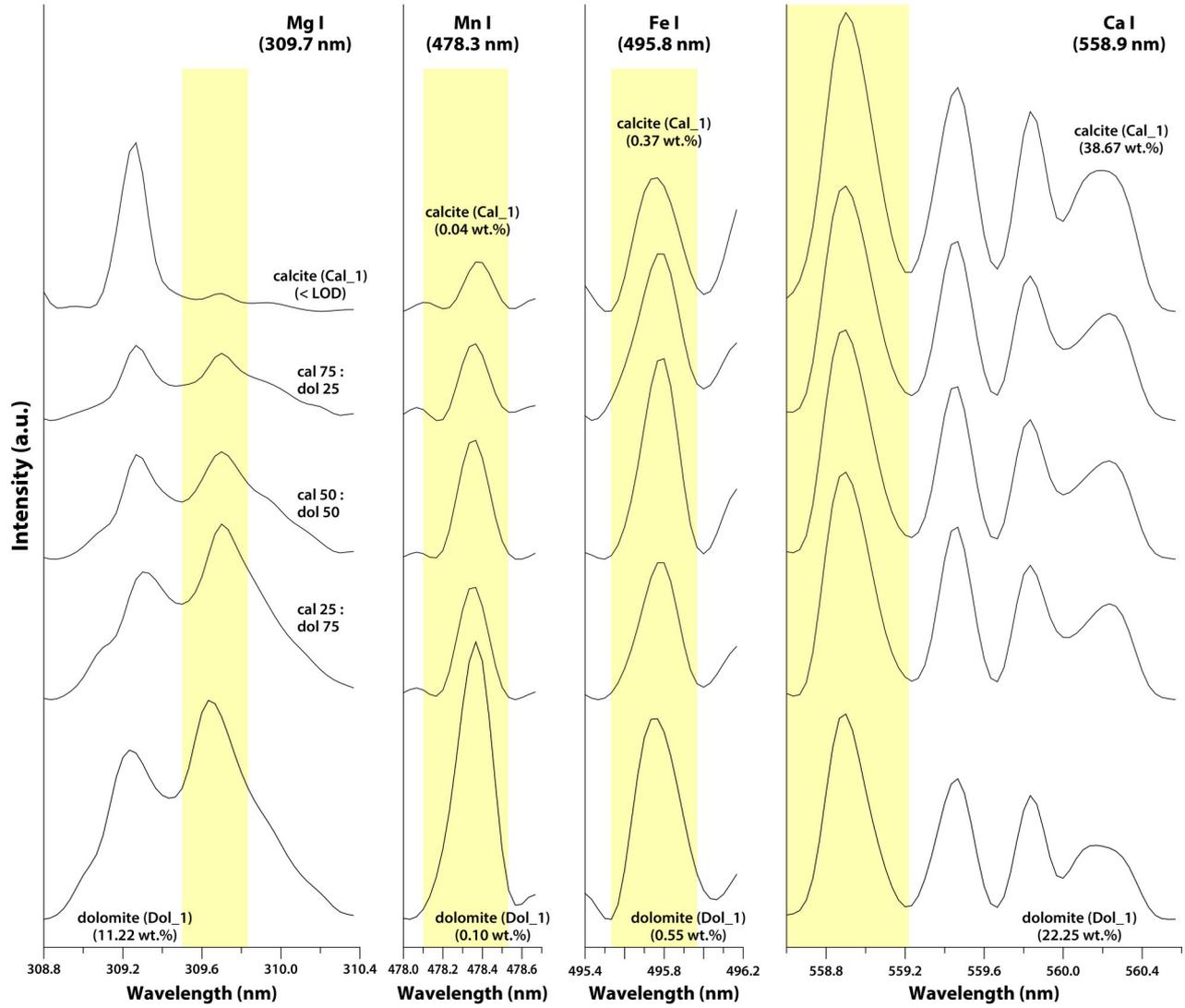


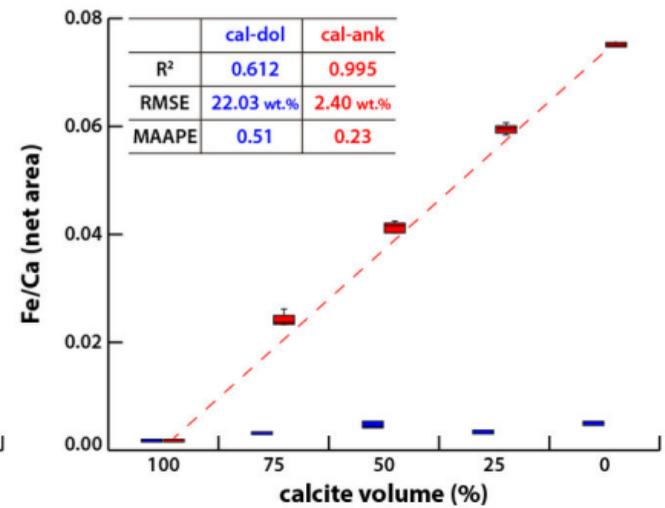
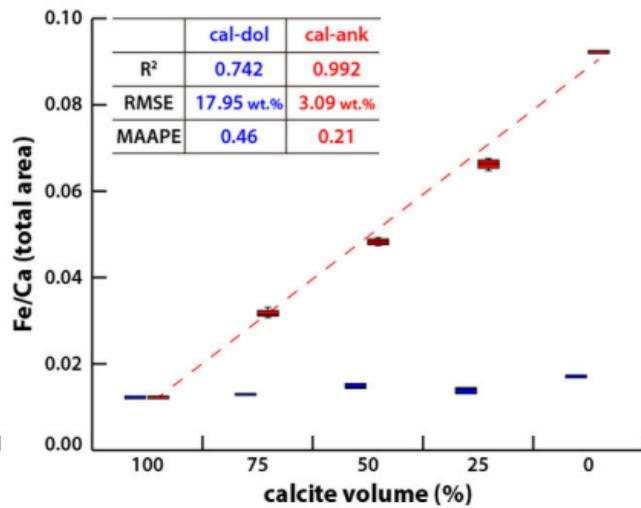
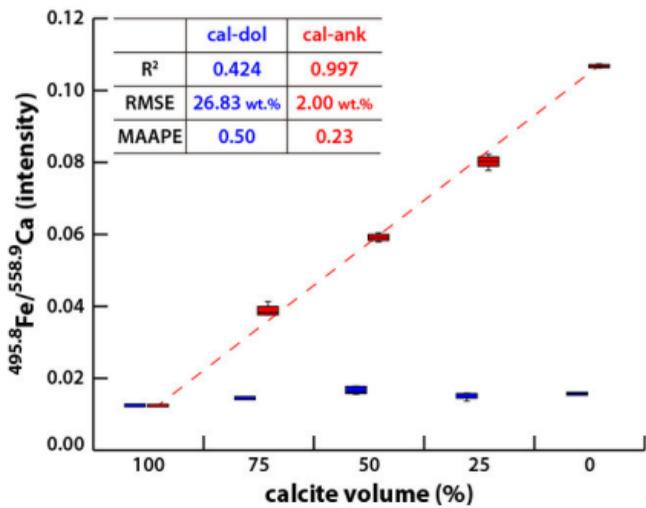
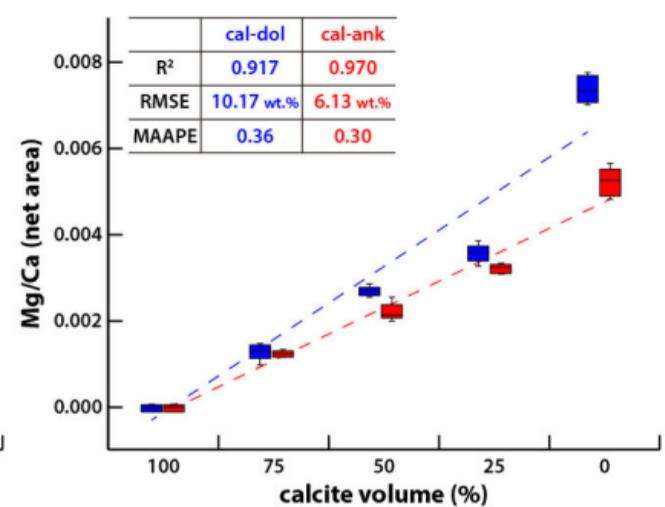
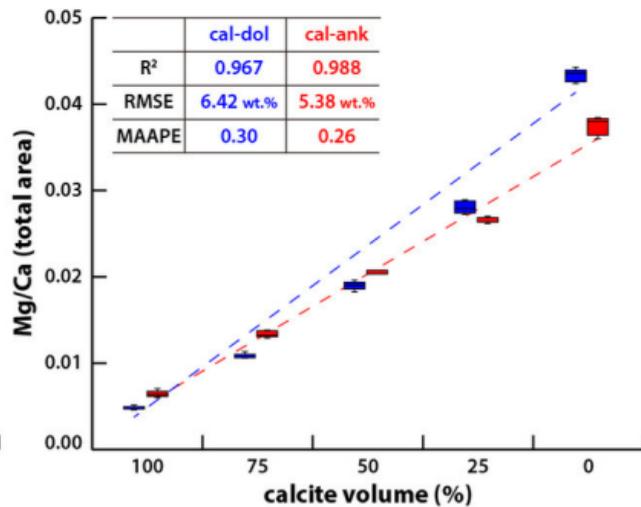
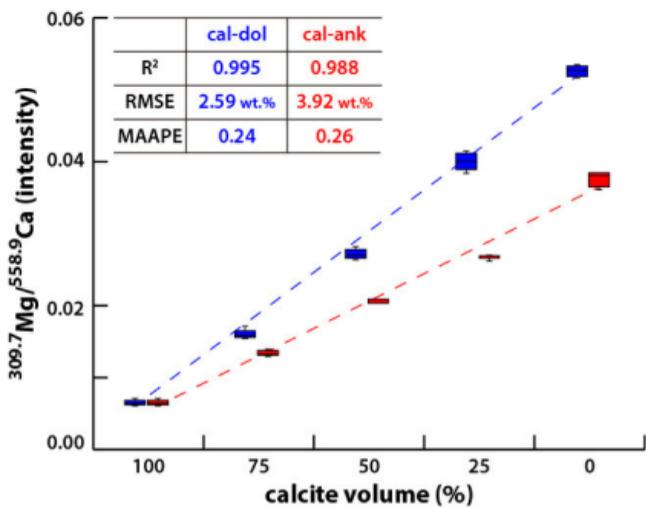


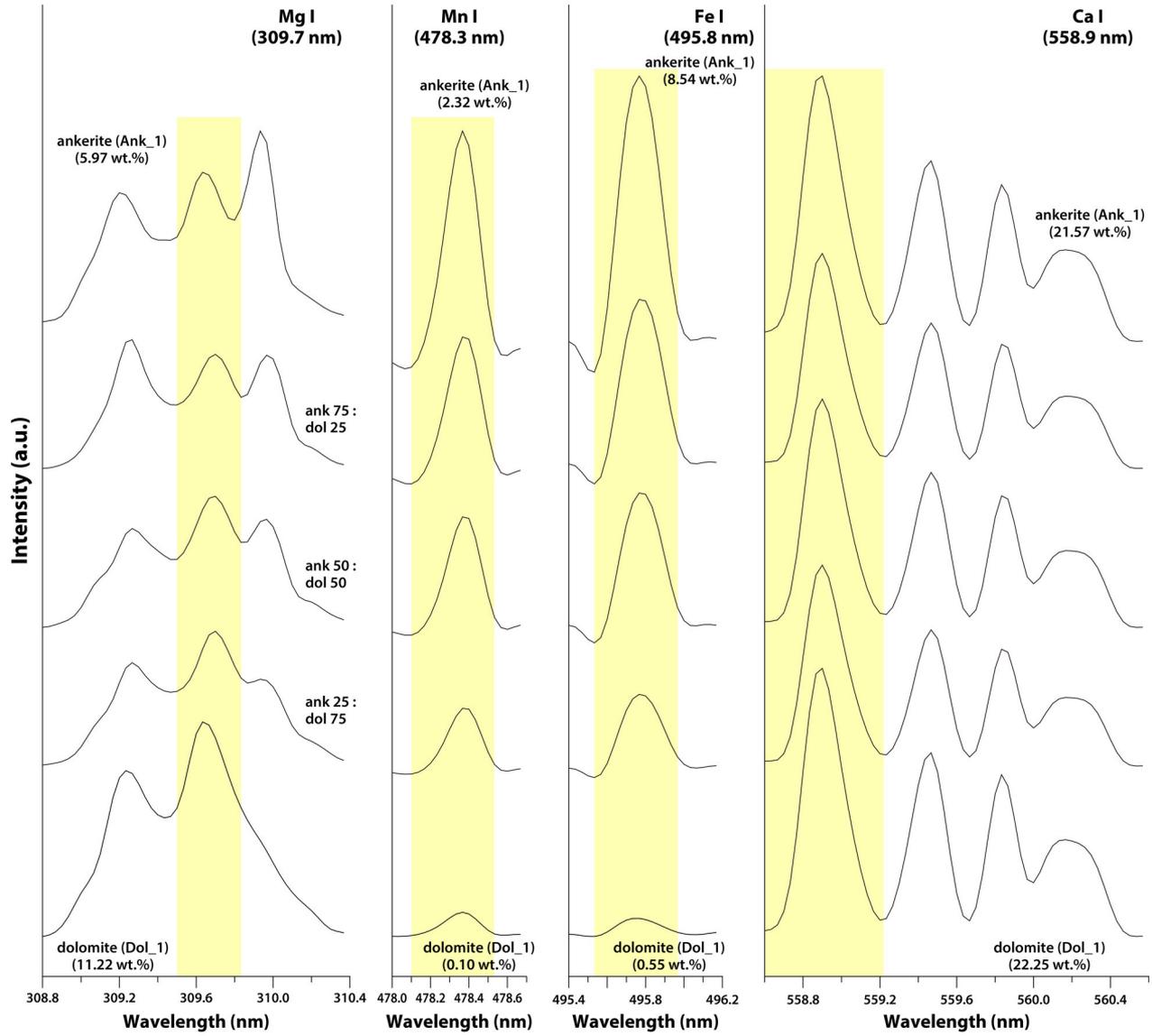


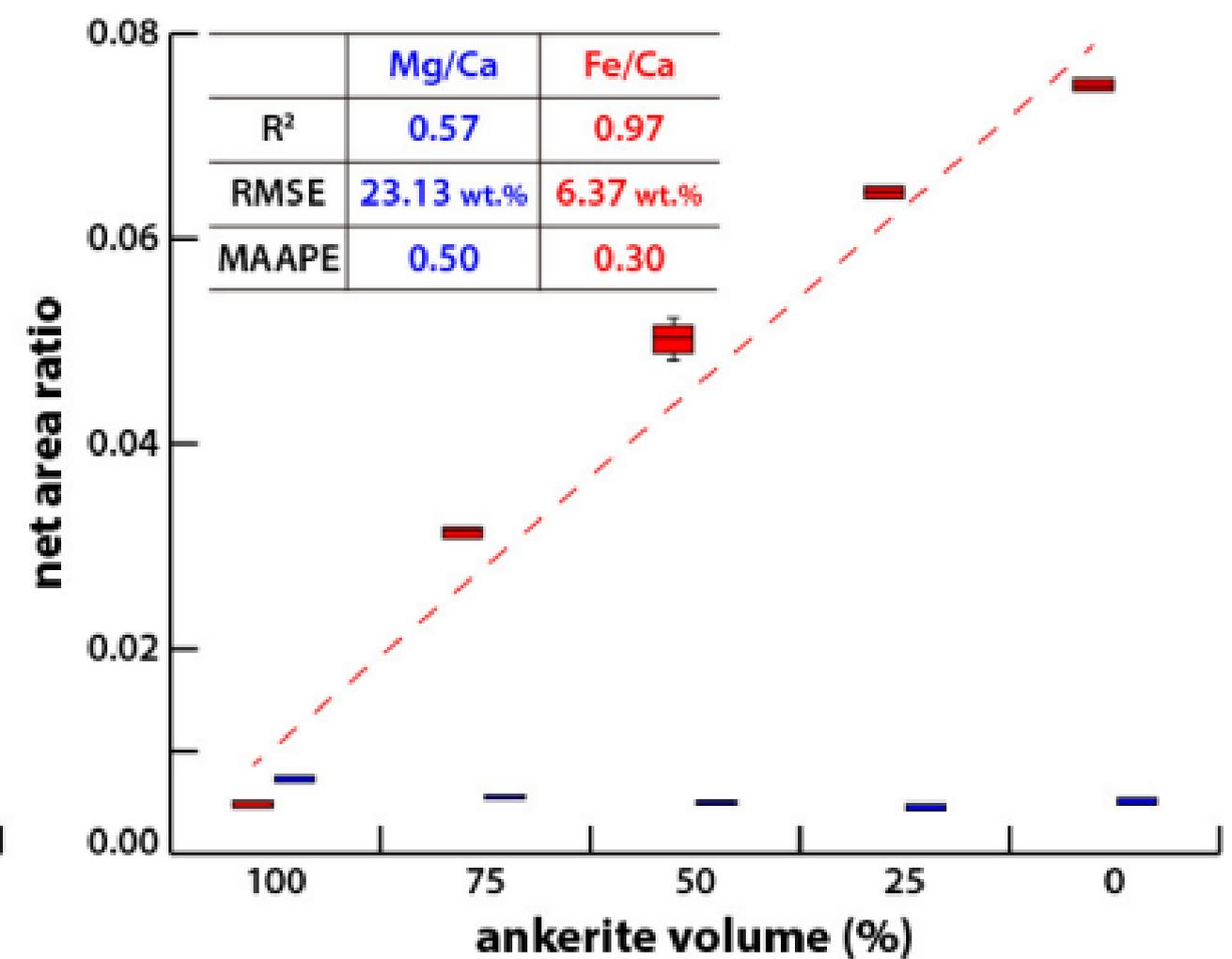
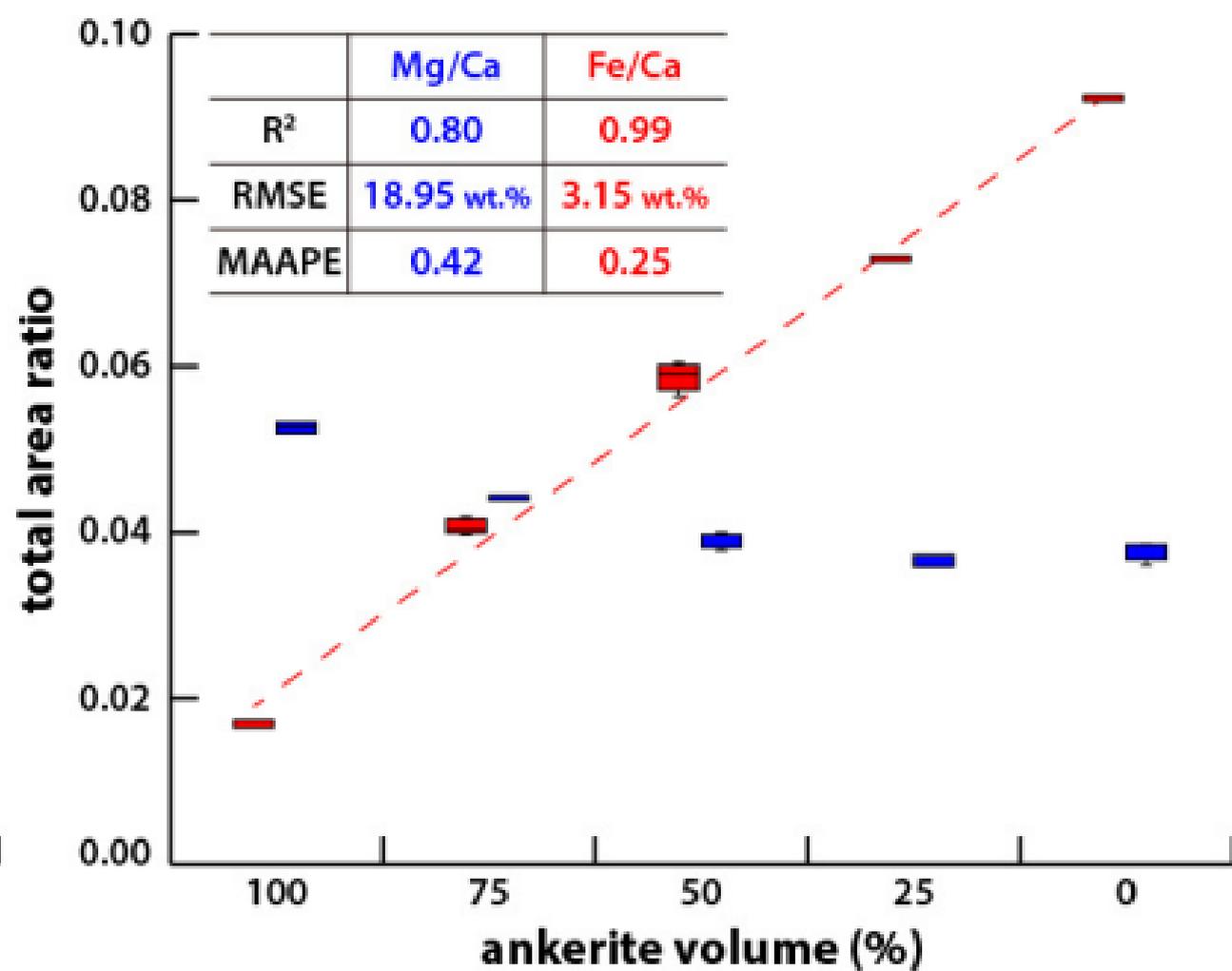
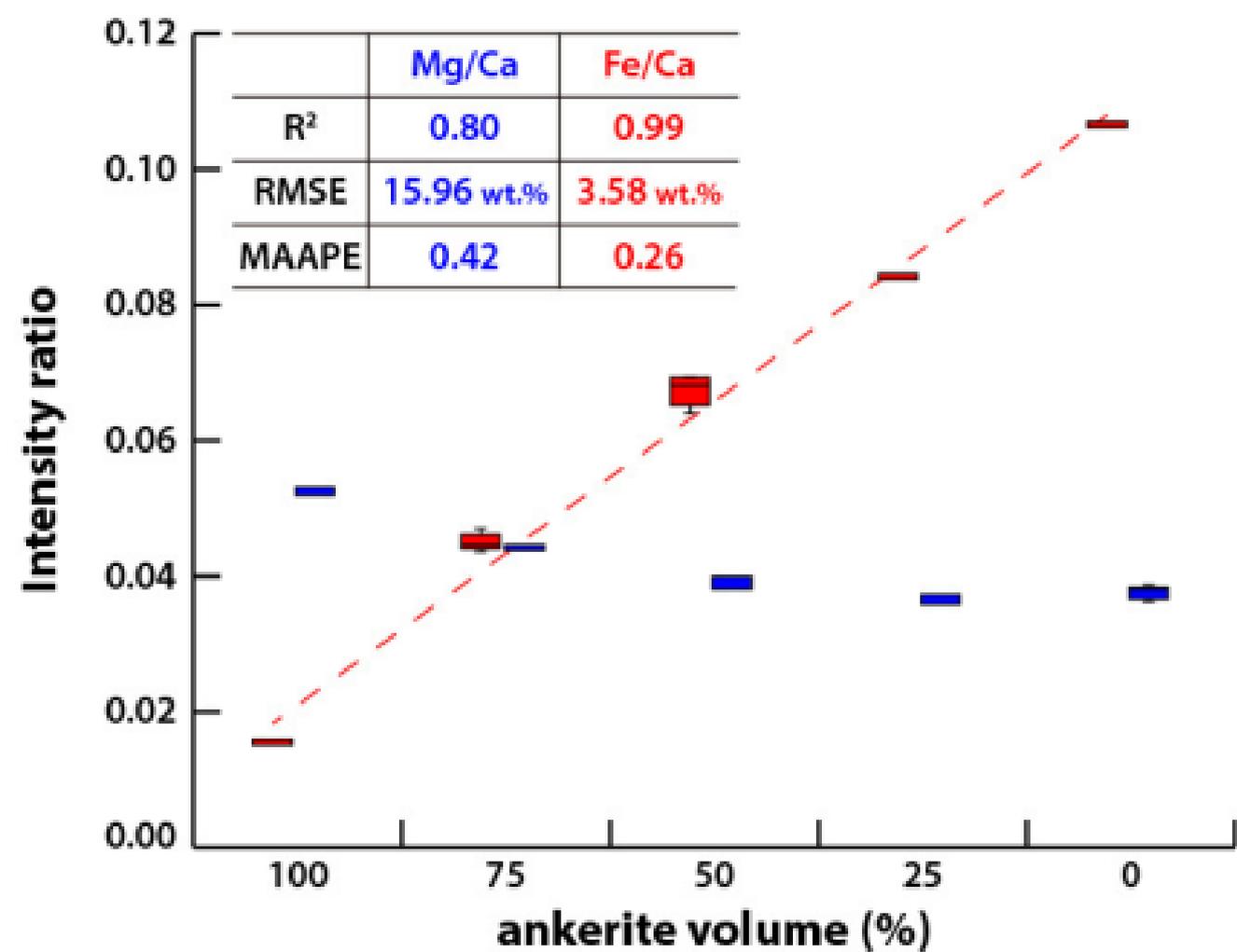


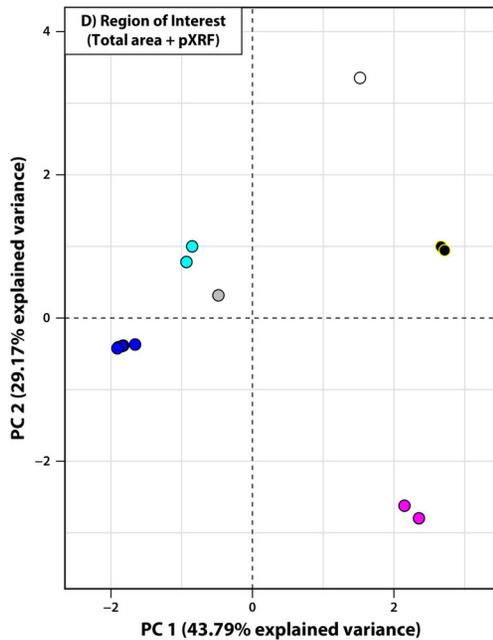
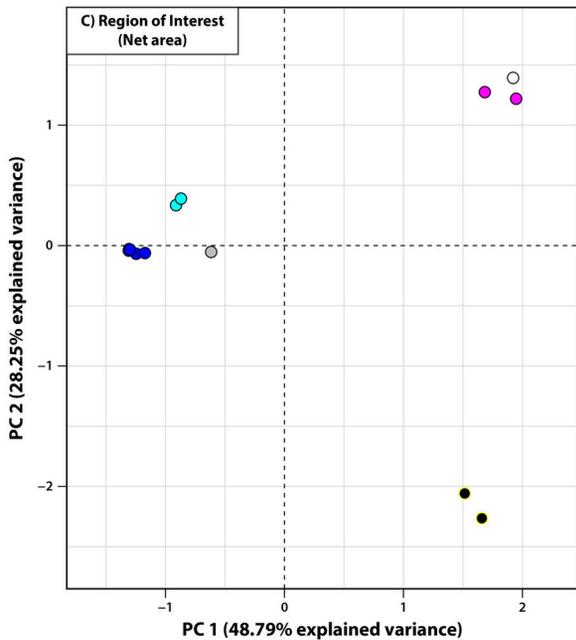
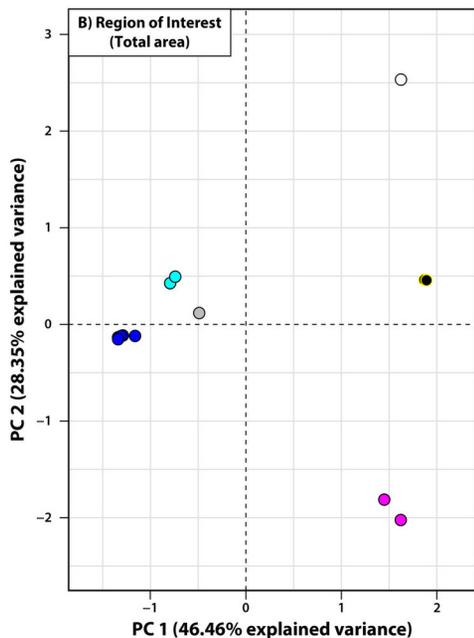
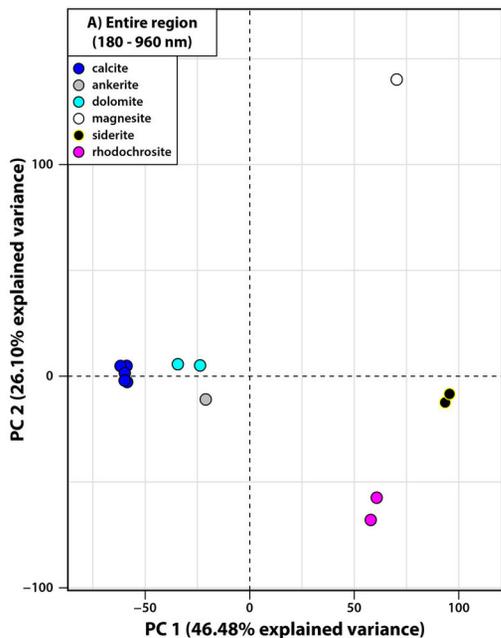


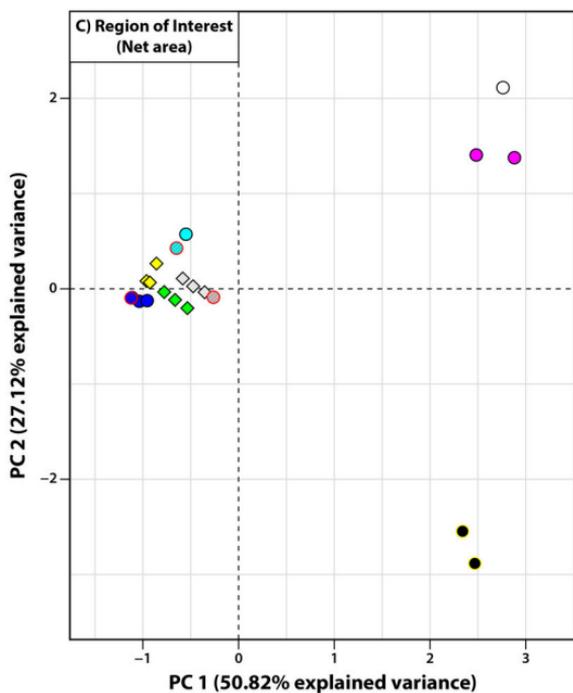
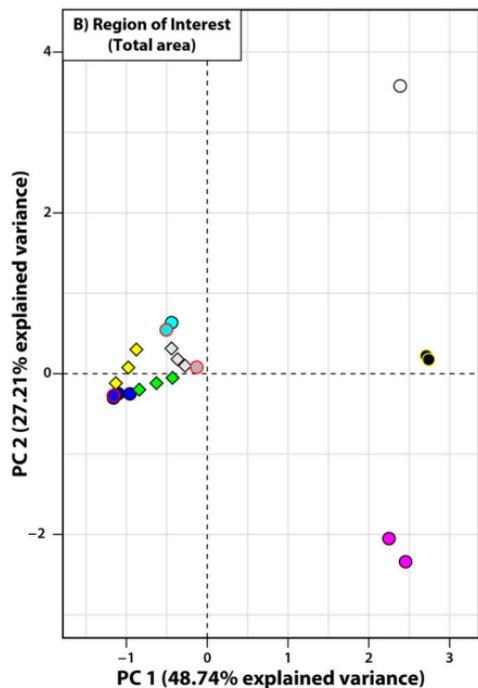
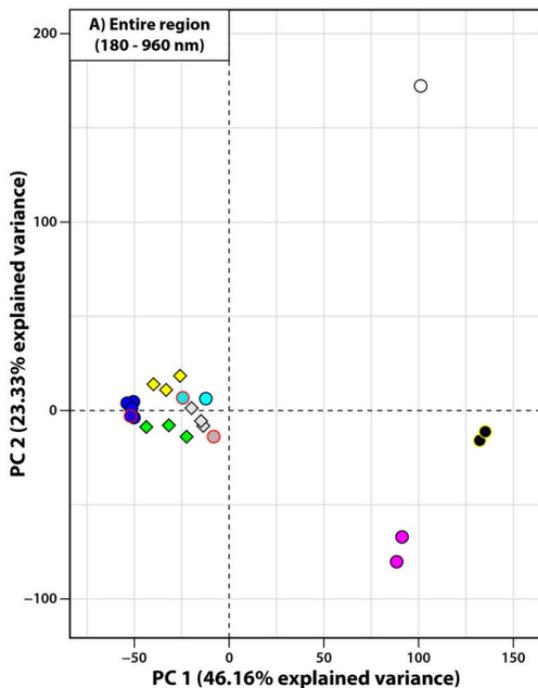












References

- calcite
- ankerite
- dolomite
- magnesite
- siderite
- rhodochrosite

Mixtures

- calcite endmember
- dolomite endmember
- ankerite endmember
- ◆ calcite-ankerite
- ◆ calcite-dolomite
- ◇ ankerite-dolomite

Table 1

sample	mineral	corrected mass (wt.%)			
		Ca	Mg	Fe	Mn
Cal_1	calcite	38.67	0.00	0.39	0.05
Cal_2	calcite	37.69	0.00	0.51	0.05
Cal_3	calcite	35.37	0.00	0.57	0.06
Cal_4	calcite	37.77	0.00	0.41	0.05
Cal_5	calcite	39.12	0.00	0.35	0.04
Dol_1	dolomite	22.25	11.30	0.58	0.11
Dol_2	dolomite	21.54	13.85	0.87	0.10
Ank_1	ankerite	21.57	6.09	8.85	2.34
Mgs_1	magnesite	0.48	25.77	2.96	0.20
Sid_1	siderite	0.21	1.43	43.49	2.57
Sid_2	siderite	0.18	0.00	45.43	2.34
Rhd_1	rhodochrosite	2.26	0.06	0.90	45.20
Rhd_2	rhodochrosite	1.47	0.00	1.40	46.94

Table 2

Emission line	Wavelength (nm)	Reference
Ca II	318.0	
Ca I	393.4	[1]
Ca I	422.7	[2]
Ca I	445.5	
Ca I	558.9	
Mg II	279.6	[1]
Mg I	285.2	[3]
Mg I	309.7	
Mg I	518.4	[2]
Fe I	404.6	[2]
Fe I	495.8	[1]
Mn I	478.3	
Mn I	482.4	[1]

[1] McMillan et al. 2007, [2] Lanza et al.

2010;

[3] Díaz Pace et al. 2011

Table 3

element	LIBS Parameter	Univariate calibration curve			LOOCV		
		R ²	RMSE (wt.%)	MAAPE	R ²	RMSE (wt.%)	MAAPE
Ca	intensity	0.97	3.01	0.50	0.97	3.43	0.53
	total area	0.96	3.10	0.50	0.96	3.65	0.54
	net area	0.97	3.01	0.41	0.97	3.46	0.46
Fe	intensity	0.989	1.67	0.60	0.993	1.79	0.62
	total area	0.989	1.64	0.58	0.988	1.82	0.61
	net area	0.995	1.09	0.45	0.995	1.49	0.49
Mn	intensity	0.98	2.45	0.82	0.99	4.91	0.93
	total area	0.98	2.19	0.80	0.98	4.38	0.84
	net area	0.98	2.46	0.91	0.98	4.87	0.96
Mg*	intensity	0.90	2.57	0.75	0.90	3.69	0.79
	total area	0.87	2.92	0.76	0.87	4.24	0.80
	net area	0.89	2.66	0.67	0.90	3.85	0.70

* Except for rhodochrosite

Table 4

Mixtures	Ratio	Intensity			Total area			Net area		
		R ²	RMSE (wt.%)	MAAPE	R ²	RMSE (wt.%)	MAAPE	R ²	RMSE (wt.%)	MAAPE
calcite-ankerite	Mg/Ca	0.988	3.92	0.26	0.988	5.38	0.26	0.970	6.13	0.30
	Fe/Ca	0.997	2.00	0.23	0.992	3.09	0.21	0.995	2.40	0.23
calcite-dolomite	Mg/Ca	0.995	2.59	0.24	0.967	6.42	0.30	0.917	10.17	0.36
	Fe/Ca	0.424	26.83	0.50	0.742	17.95	0.46	0.612	22.03	0.51
ankerite-dolomite	Mg/Ca	0.796	15.96	0.42	0.796	18.95	0.42	0.572	23.13	0.50
	Fe/Ca	0.990	3.58	0.26	0.992	3.15	0.25	0.968	6.37	0.30

Table 5

LIBS spectra	Total area				Net area			
	Ca	Mg	Fe	Mn	Ca	Mg	Fe	Mn
PC1	1.00	0.15	0.40	0.31	0.98	0.29	0.28	0.40
PC2	0.00	0.52	0.05	0.57	0.01	0.26	0.71	0.16
PC3	0.00	0.34	0.55	0.11	0.00	0.45	0.01	0.44

Table 6

element	emission line (nm)	parameter	Raw spectra			SNV spectra		
			R ²	RMSE	MAAPE	R ²	RMSE	MAAPE
Ca	558.9	intensity	0.97	3.01	0.50	0.92	3.98	0.48
		total area	0.96	3.10	0.50			
		net area	0.97	3.01	0.41	0.94	3.39	0.39
Fe	495.8	intensity	0.989	1.67	0.60	0.995	1.16	0.29
		total area	0.989	1.64	0.58			
		net area	0.995	1.09	0.45	0.993	1.33	0.42
Mn	478.3	intensity	0.98	2.45	0.82	0.98	2.58	1.12
		total area	0.98	2.19	0.80			
		net area	0.98	2.46	0.91	0.97	2.63	1.11
Mg*	309.7	intensity	0.90	2.57	0.75	0.92	2.25	0.72
		total area	0.87	2.92	0.76			
		net area	0.88	2.77	0.69	0.90	2.49	0.69

* Except for rhodochrosite

carbonate mixtures	spectral ratios	parameter	Raw spectra			SNV spectra		
			R ²	RMSE	MAAPE	R ²	RMSE	MAAPE
calcite-dolomite	Mg/Ca	intensity	0.995	2.59	0.24	0.996	2.14	0.24
		total area	0.967	6.42	0.30			
		net area	0.917	10.17	0.36	0.917	10.18	0.36
calcite-ankerite	Mg/Ca	intensity	0.988	3.92	0.26	0.996	2.10	0.24
		total area	0.977	5.38	0.26			
		net area	0.970	6.13	0.30	0.970	6.11	0.30
	Fe/Ca	intensity	0.997	2.00	0.23	0.998	1.70	0.23
		total area	0.992	3.09	0.21			
		net area	0.995	2.40	0.23	0.995	2.41	0.23
ankerite-dolomite	Fe/Ca	intensity	0.990	3.58	0.26	0.985	4.28	0.27
		total area	0.992	3.15	0.25			
		net area	0.967	6.37	0.30	0.967	6.38	0.30

Near real-time management of spectral interferences with portable X-ray fluorescence spectrometers: application to Sc quantification in nickeliferous laterite ores



Elodie Lacroix*, Jean Cauzid, Yoram Teitler and Michel Cathelineau

Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoResources, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

EL, 0000-0002-7534-2262; JC, 0000-0001-5587-9874; YT, 0000-0003-0086-0783; MC, 0000-0003-0922-2198

* Correspondence: elodie.lacroix@univ-lorraine.fr

Abstract: Since the development of portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometers, few studies have been conducted on the influence of spectral interferences between chemical elements. This study aims to improve the management of these interferences to obtain more reliable geochemical analyses. We specifically investigate Ca-related interferences on Sc analysis for the case of Ni-rich laterite samples using the Niton XL3t GOLDD + pXRF analyser. Three quantification methods were tested on 59 pelletized samples using the ‘Soil’ mode. The first, named ‘Manufacturer’, represents the elemental quantification directly provided by the device based on regions of interest and multilinear corrections of spectral interferences configured during the spectrometer design. The second, the ‘20 Cu’ method, is based on spectral fitting using the PyMCA software. The third, the ‘18 Fe’ method, combines spectral fitting with modified experimental conditions. For each, a quantification methodology was developed, establishing (i) Ca and Sc calibration lines and (ii) Ca/Sc threshold values delimiting fields of ‘reliable’, ‘to be confirmed’ and ‘unreliable’ measurements. The ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods greatly extend the ‘reliable measurements’ field concerning the Ca/Sc ratio compared to the ‘Manufacturer’ method. The ‘18 Fe’ method was also found to provide the most negligible measurement dispersion.

Keywords: portable XRF; spectral interference; scandium; calcium; nickel laterite; New Caledonia

Supplementary material: Figures A–F and Tables A and B are available at <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.5511838>

Received 22 February 2021; **revised** 4 July 2021; **accepted** 6 July 2021

X-ray fluorescence (XRF) is a non-destructive and multi-element analytical technique routinely used to characterize the chemistry of rocks, minerals, sediments, fluids and soils (Lemiere *et al.* 2014; Young *et al.* 2016; Andrew and Barker 2018; Tian *et al.* 2018; Kim *et al.* 2019). Several types of XRF spectrometers have been developed, including miniaturized portable XRF (pXRF) analysers. However, the first pXRFs with multi-element capabilities have been commercially available since 1979 (Glanzman and Closs 2007). Furthermore, since the innovation of the silicon drift detector (SDD) in 1991 (Forster *et al.*, 2011 in Cao *et al.* 2016; Lemièrè 2018), pXRF analysers have benefited from rapid technical developments and found various applications for environmental (Laperche 2005; Lemiere *et al.* 2014; Ribeiro *et al.* 2017; Arantes de Carvalho *et al.* 2018) and archaeological (Sanoit (de) *et al.* 2005; Conrey *et al.* 2014; Frahm 2017) purposes, and in the field of mineral resource sciences (Konstantinov and Strujkov 1995; Le Vaillant *et al.* 2014; Hall *et al.* 2016; Gisbert *et al.* 2021). pXRF analysers provide cheap, relatively fast geochemical measurements to explore mineral resources and are now routinely used in the field. In this context, several studies have been conducted to assess pXRF analysers’ capabilities to analyse various mineral ores. The objective was to improve and guide the use of pXRFs in mineral resource exploration (Gazley *et al.* 2011a, b, 2017; Fisher *et al.* 2014; Hall *et al.* 2014; Cao *et al.* 2016; Sarala 2016; Andrew and Barker 2018; Hughes and Barker 2018).

In XRF spectroscopy, several sources of error have to be managed to efficiently quantify the elemental content of samples (Beckhoff *et al.* 2006). Some artefacts are related to the detector characteristics and include spectral interferences (Thompson, *et al.* 2001; Sanoit (de) *et al.* 2005; Conrey *et al.* 2014; Hall *et al.* 2014; Quiniou and

Laperche 2014; Ibáñez-Insa *et al.* 2017), pileup and escape peaks (Van Espen *et al.* 1980; Thompson, *et al.* 2001; Conrey *et al.* 2014). Other artefacts such as secondary and higher-order fluorescence are linked to the sample’s matrix. The secondary XRF stimulation of a chemical element is caused by the fluorescence of another element present in the sample, such as Fe fluorescence exciting Cr, or Ni fluorescence exciting Fe (Thompson, *et al.* 2001; Beckhoff *et al.* 2006). Among these phenomena, spectral interference produced by an abundant element on a trace element remains challenging to manage using pXRF (Conrey *et al.* 2014; Hall *et al.* 2014; Le Vaillant *et al.* 2014; Piercey and Devine 2014; Gazley *et al.* 2017; Ibáñez-Insa *et al.* 2017). Most solid-state detector response functions in spectrometers such as the pXRF require a decomposition of the spectrum which is achieved by approximating fluorescence peaks by mathematical functions. The fluorescence signal itself has a Lorentz distribution but it is convolved by the detector response, which has a Gaussian distribution. The resulting function has a Voigt distribution although the Gaussian part dominates the signal, indicating that an initial approach of decomposing spectra using Gaussian functions may be sufficient. A Voigt function, approximated with a pseudo-Voigt, would be preferable for more detailed work (Van Espen *et al.* 1980; Solé *et al.* 2007). These mathematical functions are added to a baseline which can be evaluated with polynomial iterative moving averages (Statham 1976) and a sensitive nonlinear iterative peak (Ryan *et al.* 1988). Mathematical functions add up on the baseline and are adjusted using least-squares fitting (Whiting 1968; Van Espen *et al.* 1980). On laboratory devices, the elemental quantification of samples is performed after data acquisition using this kind of spectral decomposition supervised by expert staff. However,

portable devices process data during acquisition in real time without any input from the user, which means that spectral decomposition is not feasible and pXRF spectrometers usually calculate element concentrations based on regions of interest (ROIs). ROIs correspond to specific spectral bandwidths in which the detected signal is mainly linked to a single specific element. The spectral overlapping of X-ray emission, secondary fluorescence and, for some devices, escape peaks is tabulated in a matrix acting as a multilinear correction for the intensities detected in each ROI. Sum peaks are automatically limited in pXRF by a current regulation in the tube controlled by the count rate in the detector. They are, therefore, of limited influence on the calculation of elemental concentration. The quantification of trace elements in the presence of spectrally interfering major elements remains problematic. Such interferences limit the capabilities of pXRF analysers, particularly in mineral exploration (e.g. Hall *et al.* 2014). Few studies have specifically investigated the influence of spectral interferences on calculations of element concentrations (Gallhofer and Lottermoser 2018).

This study aims to develop and optimize the quantification of trace elements in the presence of more concentrated spectrally interfering elements. It was applied to nickel-bearing laterites from New Caledonia and conducted with a Niton XI3t GOLDD+. Figure 1 shows a spectral comparison of the same sample analysed by two pXRF analysers – the Niton, which automatically corrects escape peaks (Fig. 1a) and the XMET, which does not correct escape peaks before spectral processing (Fig. 1b and c). The automatic correction of the escape peak of the Fe-K α emission line with the Niton (red vertical line in Fig. 1) leads to the deformation of the baseline, which is only visible on log scale spectra. For a major element such as Ti-K α , this effect is minor but is greater than the Sc-K β signal. With the XMET, the escape peak can be evaluated afterwards on a smoother baseline. Still, the escape peak thus represents another spectral interference that needs to be resolved (Fig. 1b and c). Hence, in both cases, the escape peak affects the quantification of a trace element (Sc) which is already impacted by the signal of a major element (Ti). A similar effect is observed for the Mn-K α escape peak on the Sc-K α and Ca-K β emission lines. Investigations here were devoted to evaluating the influence of the spectral interference caused by Ca on Sc estimates due to the proximity between the K α spectral line of Sc and the K β spectral line of Ca (Thompson, *et al.* 2001; Hall *et al.* 2014; Figure 1; Table A in Supplementary material). The multilinear regression corrections mathematically reflect the phenomenon of secondary fluorescence on the ROIs of the interfering elements. However, the effect of this phenomenon decreases from V to Ca and it becomes negligible for the Sc quantification compared to its spectral interference with Ca (Thompson *et al.* 2001). Other essential parameters have been considered, such as the analysis mode and the data processing method (Quiniou and Laperche 2014; Ross *et al.* 2014).

This paper presents an easy-to-apply solution that enables discrimination between measurements that have been correctly cleaned of spectral interferences and those requiring further correction. Three processing methods that require increasing data processing skills are proposed. The first method (named ‘Manufacturer’) consisted of reading the data directly on the spectrometer, in which elemental quantification is based on ROIs. The built-in pXRF program solves spectral interferences by applying multilinear corrections. The second method (named ‘20 Cu’) is based on the spectral fitting of the data using the PyMCA software. Spectral interferences are solved by decomposing spectra using mathematical functions added to a baseline evaluation. These first two methods were carried out using the manufacturer’s experimental conditions. The final method (named ‘18 Fe’) is based on spectral fitting using PyMCA from spectra acquired with modified experimental conditions – the voltage in the X-ray tube and the secondary X-ray source.

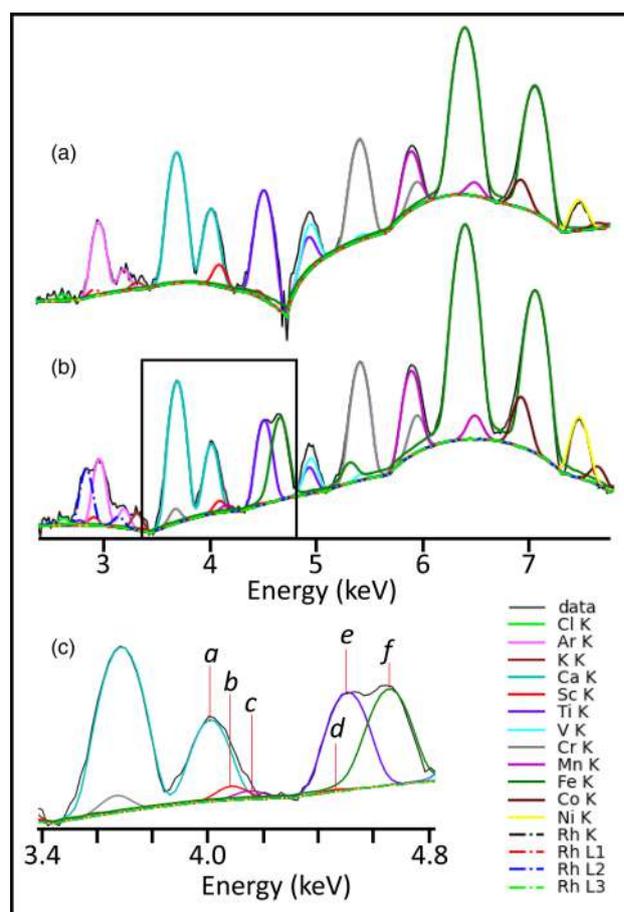


Fig. 1. Comparison of an X-ray fluorescence (XRF) spectrum (log scale of counts per second as a function of energy in keV) fitted with PyMCA (Solé *et al.* 2007) for the same laterite sample (e.g. sample containing 2.0% of Ca and 192.9 ppm of Sc) acquired with two portable XRF (pXRF) spectrometers. Energy range from 1 to 8 keV in which several artefacts encountered in XRF spectrometry is visible. (A) Spectrum acquired with the Niton XI3t GOLDD+ pXRF (Ag anode); (B) spectrum acquired with the XMET 7500 pXRF (Rh anode), (C) zoom of spectrum acquired with the XMET pXRF from 3.6 to 4.8 keV showing the artefacts that can disrupt the scandium quantification such as spectral interferences and escape peaks (Ca-K α /escape_Cr-K α ; Ca-K β /Sc-K α /escape_Mn-K α ; Ti-K α /Sc-K β /escape_Fe-K α) where a is the Ca-K β emission line, b is the Sc-K α emission line, c is the escape peak of the Mn-K α emission line, d is the Sc-K β emission line, e is the Ti-K α emission line and f the escape peak of the Fe-K α emission line. In addition, a Niton automatically corrects the escape peak of Fe on spectrum while the XMET does not. The automatic correction is seen as a downward peak on the Niton.

Geological setting

New Caledonia hosts world-class Ni-rich laterites, which developed after intense weathering of peridotites following Late Eocene obduction (Cluzel *et al.* 2001; Ulrich *et al.* 2020). Recently, economically attractive Sc (\approx 100 ppm) concentrations have been noted in New Caledonian Ni laterites (Audet 2008; Teitler *et al.* 2019; Ulrich *et al.* 2019) which means that Sc may become a valuable by-product of Ni- and Co-ore processing. Some lateritized amphibolite dykes, locally intruding into the peridotite, have elevated Sc concentrations up to 300 ppm and may constitute standalone Sc targets (Teitler *et al.* 2019). Above the peridotite bedrock in New Caledonia, Ni-rich laterite profiles typically consist of a succession of weathering facies including (from bottom to top) rocky saprolite, earthy saprolite, yellow laterite, red laterite and ferruginous duricrust. Unweathered peridotite and rocky saprolite

are dominated by magnesium-rich silicates, whereas iron oxides–oxyhydroxides mainly dominate earthy saprolite, yellow/red laterite and duricrust horizons. Laterized amphibolites differ from laterized peridotites in that they contain significant amounts of kaolinite and gibbsite together with iron oxides–oxyhydroxides (Teitler *et al.* 2019).

Materials and methods

Whole-rock geochemical analysis

Forty-three samples collected at five mining sites and encompassing three types of lithologies (weathered peridotites, weathered amphibolites, unweathered amphibolites) were selected for pXRF analysis. Hand specimens were crushed using an agate bowl pulverizer at the GeoRessources Laboratory. Pulps were analysed at the SARM analytical service using standard procedures (CRPG Laboratory, following Carignan *et al.* 2001). Major element oxides and Sc were determined using an iCap6500 inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) with Li borate fusion. Trace elements were determined using an iCapQ ICP mass spectrometer (ICP-MS) through the nitric acid digestion of fused beads. Loss on ignition was determined on separate aliquots by drying sample powders overnight at 110°C, ignition at 980°C and subsequent measurement of the weight loss. The analytical accuracy (two standard deviations) lies within the typical uncertainty of the analytical data for both major and trace elements, namely less than 1% for major elements and less than 5% for most trace elements. Detailed procedures and limits of detection and quantification are given on the facility website (<https://sarm.cnrs.fr/index.html>). Scandium and Ca concentrations in the investigated samples vary from 44 to 315 ppm and from 0.01 to 9.4 wt%, respectively. Selected samples correspond to three lithologies: (i) strongly

weathered peridotites (Group 1), (ii) fresh to weakly weathered amphibolites (Group 2) and (iii) strongly weathered amphibolites (Group 3). Group 1 was made up of earthy saprolite, yellow and red laterite derived from peridotites, and was the most enriched in Fe₂O₃ (44.7–73.0 wt%), the most SiO₂ depleted (0.8–21.0 wt%), with Al₂O₃ ranging from 3.0 to 10.3 wt%. The CaO content of weathered peridotites was low (<0.01–0.40 wt%), and the Sc content was low to moderate (44–97 ppm). Group 2 yielded the lowest Fe₂O₃ content (7.4–27.9 wt%) together with the highest SiO₂ content (30.8–48.1 wt%). The Al₂O₃ content varied between 4.4 and 14.9 wt%, CaO was high (4.9–13.0 wt%), and Sc content ranged from 75 to 212 ppm (Teitler *et al.* 2019). Compared to Group 1, Group 3 was less enriched in Fe₂O₃ (24.5–55.9 wt%), had higher SiO₂ and Al₂O₃ (5.7–35.9 and 6.0–23.9 wt% respectively), moderate CaO content (<0.01–2.8 wt%) and a high Sc content (118–315 ppm) (Teitler *et al.* 2019). The whole-rock geochemical dataset is given in Table B in the Supplementary material.

Sample preparation for pXRF analysis

The selected field samples are representative of the lateritic profile. This kind of profile is marked by abrupt compositional changes that lead to samples clustered as groups in the Ca v. Sc space. However, this study focuses on establishing a methodological approach to quantify a trace element, here Sc, whose emission line is overlapped by that of a major element, Ca. As the detection limit for Sc in those samples was not known at the start of the study, we decided to create composite samples of intermediate composition by mixing field samples to get a more distribution of the measurements in the Ca v. Sc diagrams. Thus, 16 additional samples were prepared by mixing weighted quantities of the collected samples. In total, 59 samples were used for this study (Fig. 2).

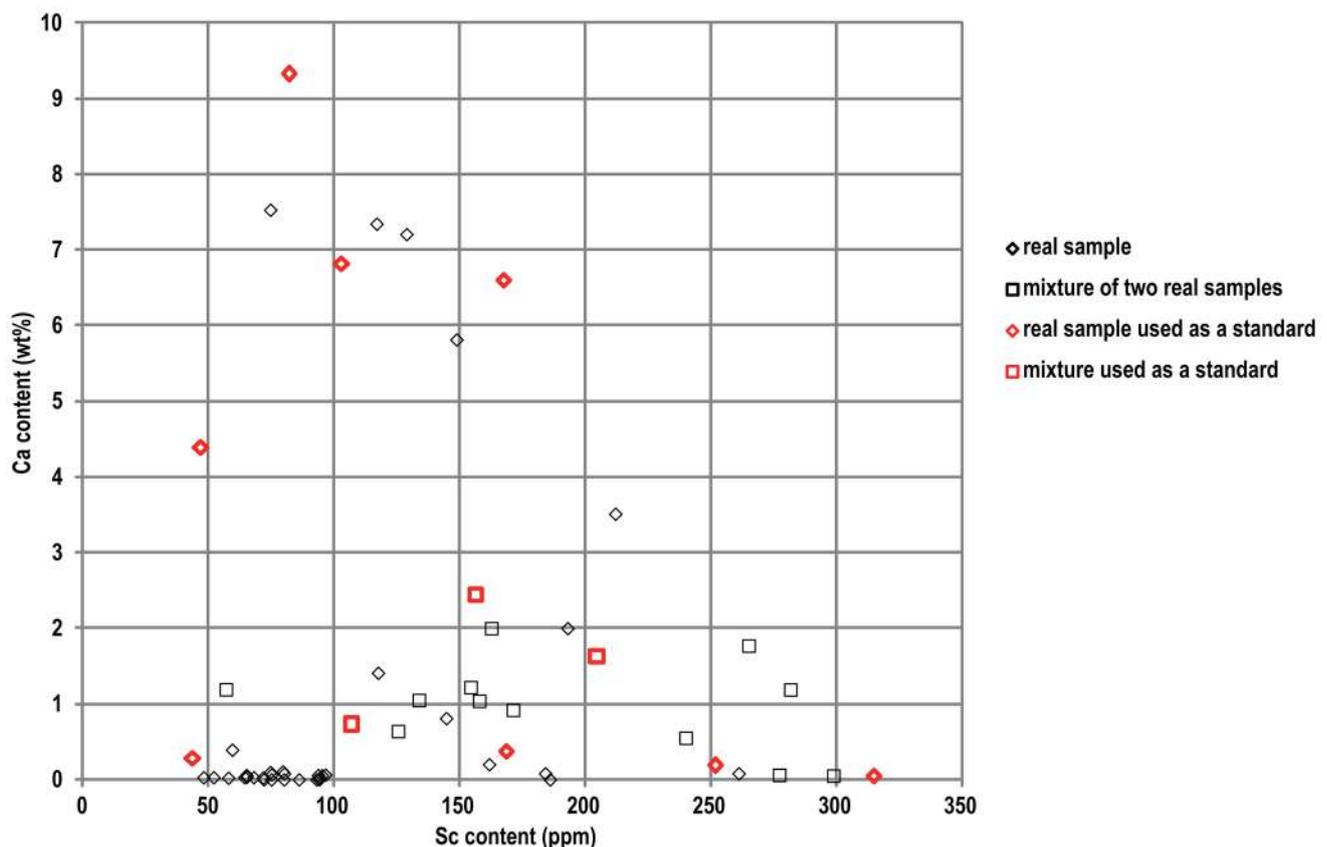


Fig. 2. Distribution of analysed samples in a Ca–Sc biplot. Diamonds represent real samples; squares are samples made from a weighted mixture of two samples. Red symbols correspond to samples considered as ‘standards’ and black symbols to ‘unknown samples’.

Powdered samples were formed into 12.4 mm wide pellets using a 10 ton hydraulic press. A powder mass of between 0.6 and 0.8 g was used to ensure a minimum thickness of 2 mm and to prevent pellet degradation over time. Pellets were analysed without using any film between the sample and the spectrometer. This experimental procedure optimizes the signal obtained on light and trace elements (Hall *et al.* 2014; Adams *et al.* 2020). Analytical calculations performed with the dedicated module in PyMCA indicate that X-ray absorption through iron oxide samples thicker than 0.5 mm is at least 10^{-6} on the 1–8 keV energy range, which is the range of interest in this study (Fig. A in [Supplementary material](#)). Therefore, using 2 mm thick samples ensures that samples suit the infinite-thickness model as assumed by the pXRF algorithm.

pXRF

The pXRF analyser used in this study is the Niton™ XL3t GOLDD+, manufactured by ThermoFisher Scientific™. Its X-ray tube consists of a silver anode operating under a maximum voltage of up to 50 kV. The SDD has an active area of 25 mm² and provides a spectral resolution of 130 eV at the Mn–K α emission line (based on the full width at half maximum at 5.899 keV). Pelletized samples were analysed using a beam 8 mm in diameter.

A pXRF analysis is a two-step process. First, spectra are acquired under controlled analytical conditions and subsequently processed to convert the signals into elemental concentrations. A single measurement displayed on the screen of a pXRF analyser usually corresponds to several analytical conditions. These conditions consist of a specific voltage in the tube and a foil between the tube and the sample. The purpose of the foil is to selectively cut some of the tube signal and/or act as a secondary source. Analytical conditions are named ‘beams’ in some devices and ‘filters’ for the Niton series. Four filters are available in the XL3t for geological applications: Main, Low, High and Light. Each filter is dedicated to measuring a specific set of elements. Quantification of Sc is carried out using the Low filter. Unsurprisingly, tests done on the Main, Low and Light filters to assess the quality of the Sc signal in the corresponding analytical conditions have proved that the Low filter was the one that provides the best signal-to-noise ratio. The Low filter consists of a voltage of 20 kV in the tube, generating a beam passing through a Cu-coated foil before reaching the sample. The absorption edge of the K-shell of Cu is 8.98 keV. The Cu foil acts as a secondary source with Cu–K emission lines effectively absorbed by the K-shell electrons for the elements ranging from K to Co. Fe contents can be very high in lateritic samples and lead to a strong escape peak of Fe interfering with Ti. The XL3t automatically corrects escape peaks, but that correction is not perfect and may lead to ‘downward peaks’ that modify the baseline on which fluorescence peaks are built (Fig. 1a).

A new filter was developed to remove that effect, which involved using the Fe foil available in the XL3t. The XRF of Fe from the foil cannot generate fluorescence of Fe in the sample, which means the Fe signal, including its escape peak, is therefore drastically reduced. As a positive side-effect, removing the Fe signal decreased the count rate in the detector, thus leading to an automatic increase of the current in the tube, which led to higher Ca and Sc signals (Fig. F in [Supplementary material](#)). Moreover, the XRF of Fe was more intensely absorbed by Ca and Sc compared to the Cu XRF, which thus further improved the signal-to-noise ratio on these elements. The absorption edge of the K-shell of Fe is 7.11 keV, which is c. 2 keV below that of Cu (8.98 keV). The efficiency of the emission of the secondary source depends on the difference in energy between the signal emitted by the tube and the absorption edge of the element of which the foil is made. Therefore, the voltage in the tube was decreased by 2 kV so that conditions remained comparable

to those of the Low filter. The new filter thus consisted of an 18 kV voltage in the tube and a Fe-coated foil acting as secondary source. The precise composition and thickness of foils in the XL3t are usually not provided to users by Thermo Scientific, unlike other manufacturers.

The second step of pXRF measurements is the conversion of signal intensities to elemental concentrations. In this process, the device first evaluates the signal emitted by each element to be quantified. All portable devices use the same approach to evaluate spectra and display results on the screen during the measurement. The signal from an energy range corresponding to an element is integrated. Energy ranges are called ROIs. For one element, its ROI value is linearly corrected from the contribution of the signal of all the other elements in the same ROI, which means the spectral interferences can be taken into account. An alternative solution is to evaluate a baseline and decompose the signal above this using mathematical functions such as Gaussians or pseudo-Voigt least-squares fitted to the experimental signal. In this way, the signal from an element corresponds to the function area and is free of interferences. However, users are usually not provided with this solution, even off-line. In this study, the ROI and decomposition solutions were investigated.

Once the signal of one element is evaluated, the conversion into concentrations can be carried out using two classes of algorithms in portable devices. The first is Compton normalization, which corresponds to the ‘Soil’ mode in the XL3t (Brand and Brand 2014). Compton normalization is based on a specific matrix type, here Si-rich and Al-rich soils (Mussini 2009; Margui and Van Grieken 2013; Brand and Brand 2014; Conrey *et al.* 2014; Quiniou and Laperche 2014; Lemièrre 2018). In the ‘Soil’ mode, only samples similar to the matrix used to normalize the signal can be quantified. The XL3t uses three filters (Main, Low, High) and quantifies Sc. However, applying Compton normalization to lateritic samples dominated by Fe oxides may lead to biased results. The second mode corresponds to a fundamental parameter approach (Brand and Brand 2014), which uses a complete physical model to correct matrix effects and quantify elemental concentrations in most geological samples. These modes include four filters: Main, Low, High, Light. However, the Mining mode in the XL3t available for this study does not include Sc.

In this paper, results read from the spectrometer using the Low filter in the ‘Soil’ mode are referred to as ‘Manufacturer’. These results, determined by the built-in pXRF programme, are based on evaluating the signal using ROIs. In parallel, spectra obtained with the Low filter and processed as areas of pseudo-Voigt using PyMCA are referred to as ‘20 Cu’. Finally, results extracted from spectra obtained with the Fe-coated foil excited by an 18 kV voltage in the tube and processed to evaluate the signal as areas of pseudo-Voigt are referred to as ‘18 Fe’ (Table 1).

The optimal conditions for pXRF analysis

To determine the optimal analytical conditions in the Sc spectral region, several metrological tests were conducted before establishing calibration lines such as reproducibility and duration measurements. The reproducibility of XRF analysis was assessed through

Table 1. Sample excitation conditions and data processing techniques of the three methods used in this study (namely ‘Manufacturer’, ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’)

Data processing Sample excitation	Region of interest (ROI)	Spectral fitting
‘Low’ filter: 20 kV + Cu-coated foil	Manufacturer	20 Cu
In-house filter: 18 kV + Fe-coated foil	—	18 Fe

repeated measures and monitoring of any slow or sudden drift of the spectrometer measurements (Brand and Brand 2014; Gazley and Fisher 2014; Gazley *et al.* 2017). The optimal acquisition time is the best compromise between accuracy and precision on the one hand, and the acquisition time on the other (Fisher *et al.* 2014; Hall *et al.* 2014; Piercey and Devine 2014; Ross *et al.* 2014). Several durations (30, 60, 90 and 120 s) were used with the Low filter in 'Soil' mode for two weathered peridotite samples and five weathered amphibolite samples, to assess the precision of the Sc analysis. These samples cover the whole range of the analysed Sc concentrations from the overall sample set, with 72, 97, 118, 169, 186 and 315 ppm. The 120 and 90 s acquisition times led to pXRF values close to those obtained from whole-rock ICP atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis. Hence, a duration of 90 s per acquisition was chosen for the following (Fig. B.a in [Supplementary material](#)).

An additional test was conducted to assess the measurement accuracy. This evaluation identifies the optimal number of analyses that need to be carried out on the same sample to minimize error and increase the associated accuracy. The associated uncertainty was calculated as twice the standard deviation. Monitoring of the standard deviation with an increasing number of repeated analyses (from 3 to 12) indicates that the decrease in the standard deviation value becomes marginal when repeatedly measuring the same sample more than eight times (Fig. B.b in [Supplementary material](#)). Consequently, each sample was measured eight times with a 90 s acquisition time. The pellet was laid on the spectrometer nose for each analysis, using the manufacturer's analytical stand.

Software

Raw data (spectra) and interpreted data (element contents) were transferred from the pXRF analyser using the NDT software developed by ThermoFisher. In addition, the NDT Alpha software from ThermoFisher was used to build a specific User Method loaded into the pXRF which provided the '18 Fe' method excitation conditions.

Spectral decomposition in the '20 Cu' and '18 Fe' methods was carried out using the PyMCA software developed by the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF; Solé *et al.* 2007). This software manages peak fitting by considering emission line ratios and includes sum peaks and escape peaks (Fig. 1). Hence, the interferences detailed above were solved and the signal for each element was estimated as the area of the function chosen for the least-squares fitting. The function used with the PyMCA software is the pseudo-Voigt, an approximation of the Voigt, characterized by the sum of a Gaussian with a Lorentzian function with the same position and area (Whiting 1968). The pseudo-Voigt was preferred to the Gaussian as it provided a better fit of the base of a single peak. Such a choice was necessary because the weak Sc signals add to the high-energy base of the strong Ca signal (Fig. 1c).

Quantification methods

The XRF technique offers several approaches that can be used to obtain quantitative results, which can be divided into two main classes: compensation methods (dilution, internal standard, standard addition, Compton scatter) and matrix correction methods (fundamental parameters, empirical influence coefficient, theoretical influence coefficient) (Lachance and Claisse 1995; Sitko and Zawisza 2012; Piercey and Devine 2014). All these methods require some knowledge of chemical analysis or XRF spectroscopy. In this study, we intend to construct a method that can be implemented by users who are not experts in XRF and therefore we use calibration curves. These curves have been determined from standards which are samples of a known chemical composition similar to that of the

sample to be assayed (Laperche 2005; Arne *et al.* 2014; Gazley and Fisher 2014; Le Vaillant *et al.* 2014; Sarala 2016; Gazley *et al.* 2017; Andrew and Barker 2018; Hughes and Barker 2018; Lemièrre 2018). In our study, 11 samples were used as standards. They were chosen to (i) group together a range in which most of the samples were contained in the Ca-Sc space (Fig. 2), (ii) include some reference samples inside this group, (iii) limit the number of standards to a small amount.

The pXRF devices automatically adapt the current in the tube to reach an optimal dead time, meaning that elemental signals obtained from spectra must be normalized to the tube current to become comparable. The device automatically performs such an operation for its internal quantification, and therefore no manual normalization is required for the 'Manufacturer' method. However, normalization still needs to be carried out for the '20 Cu' and '18 Fe' methods and the NDT software does not provide this information. Although the NDT_Alpha software does provide this information, we decided to evaluate this from the spectrum. Scattered data from the specific emission lines of Ag from the anode of the tube and scattering of the bremsstrahlung of the tube or the Ar signal were among the possible solutions available. Under the selected analytical conditions, Ag does not emit fluorescence on its K-lines because the voltage in the tube is too low. The Ag-L lines are absorbed by the Cu- or Fe-foils and cannot be scattered by the sample. Scattering of the bremsstrahlung can be measured at *c.* 16 keV where there is no signal emitted from the sample, but this requires an extra processing step. The Ar signal arises from the air layer between the tube and sample. As pellets of similar geometry are analysed, the thickness of that air layer is constant and the Ar signal is directly proportional to the current in the tube. A plot of these signals against the current in the tube is provided as [Supplementary material](#) in Fig. C. As Ar, Ca and Sc can be measured simultaneously, Ar-peak normalization was chosen in this study (Menez 1999; Cauzid 2005; Shao *et al.* 2020).

The calibration curve must be established using reference samples that are accurately measured using pXRF. This recommendation is not guaranteed as some reference samples have a low Sc content or high Ca/Sc ratio. Hence, a series of reference samples were selected for which the pXRF data could be expected to be accurate. The chosen criteria were: (i) an Sc concentration of at least 100 ppm, well above the detection limit or limit of determination (LoD) for Sc as advocated by the manufacturer (Sc-LoD is 75 ppm within the Si-Ca-Fe matrix according to Niton data), (ii) a limited Ca-K β /Sc-K α interference with a Ca-K β emission line intensity of around 10 times the emission of the Sc-K α line. To roughly evaluate the second condition, the Ca-K β emission line was considered to be *c.* 10 times less intense than its K α emission line. The Ca concentration of these samples was limited to 1% given this ratio and because the minimum Sc concentration of the reference samples used during this first step was 100 ppm. A first calibration curve was drawn from the four samples that satisfied these Sc (>100 ppm) and Ca (<1%) conditions. This first calibration curve was defined with a zero intercept. Next, the standard deviation was calculated from the 32 measurements available for these four samples. Standards whose average value fell within plus or minus twice this standard deviation were selected in a second step to calculate the calibration line with a non-zero intercept. Following these steps allowed us to automatically exclude the reference samples that were not accurately measured by pXRF due to spectral interferences between the Ca-K β and Sc-K α emission lines.

Results

Figure 3 shows the calibration curves defined by linear regression of the data obtained with the 'Manufacturer' method. The Sc concentrations directly provided by the pXRF are not equal to the

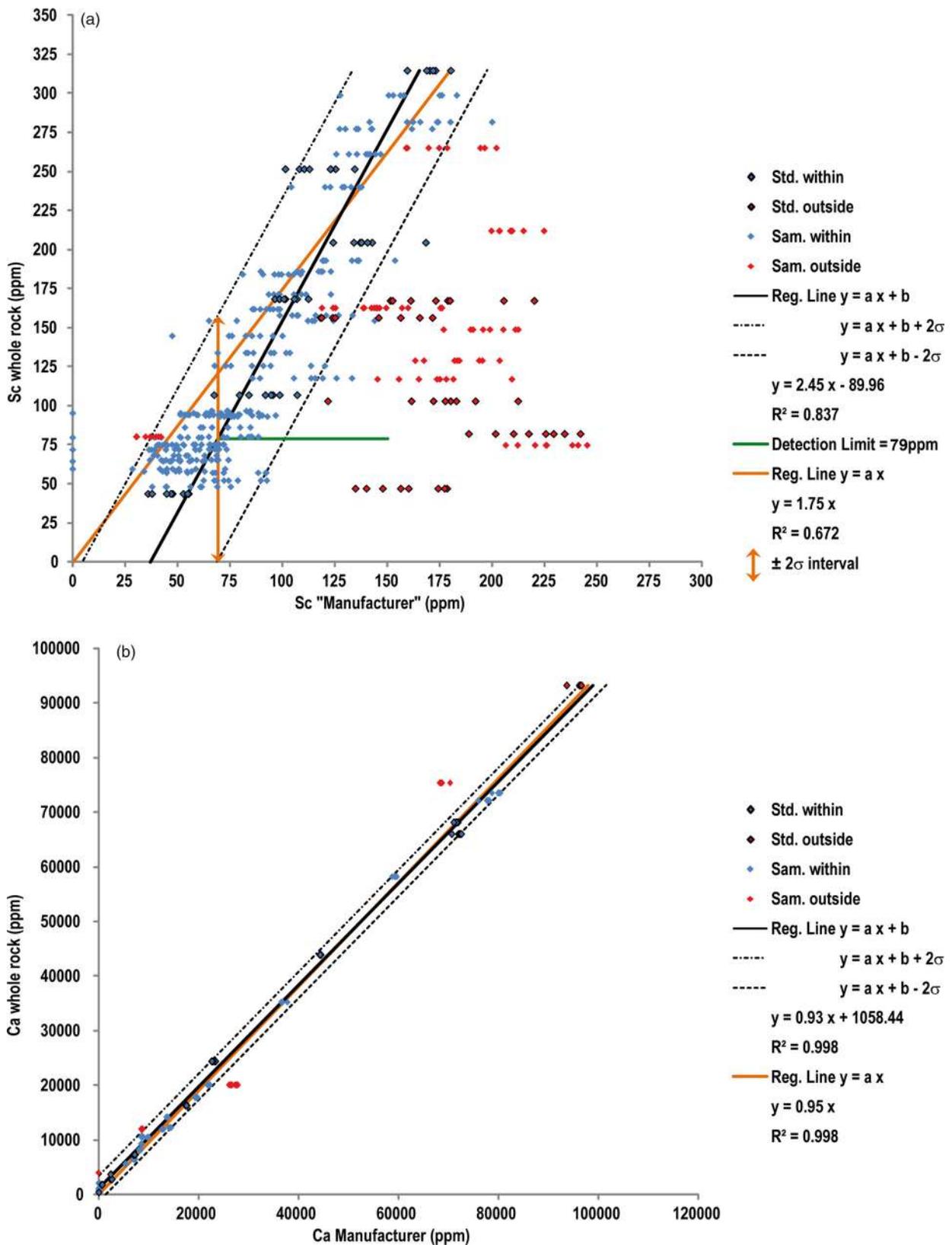


Fig. 3. Calibration lines for Sc (a) and Ca (b) with the 'Manufacturer' method. Diamonds with black edges correspond to the 11 standards used to build the calibration line. Diamonds without an edge line correspond to the samples used for checking the calculated calibration line. Blue diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls within $\pm 2\sigma$ from the calibration line. Red diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls outside of the $\pm 2\sigma$ interval from the calibration line.

actual Sc concentrations obtained by the SARM service analysis. The first evaluation of the calibration curve with a zero intercept has a determination coefficient of 0.67. In contrast, the final calibration line has a slope of 2.45, an intercept of -89.96 and a determination

coefficient of 0.84. The limit of determination, i.e. the lowest concentration that can be determined, was defined as the concentration for which the errors become equal to or greater than the concentration. The error was evaluated as being twice the

standard deviation. Using this evaluation, the limit of determination for Sc with the 'Manufacturer' method is 79 ppm.

Moreover, some standards and sample values do not have an average value within a $\pm 2\sigma$ interval around the regression line (Fig. 3a). For Ca, the final calibration line has a slope of 0.93, an intercept of 1058.44 and a determination coefficient of 0.998 (Fig. 3b). Therefore, the limit of determination for Ca with the 'Manufacturer' method is 2500 ppm. The dispersion of the results for each standard or sample increases according to the Ca concentration. Hence, the 2σ value calculated on the whole dataset overestimates dispersion at lower values, so Ca is most probably correctly quantified at concentrations below 2500 ppm.

Only one of the standards was not correctly quantified for Sc. It is included in the graph on the upper limit of the confidence interval ($y = ax + b + 2\sigma$ line). Therefore, the Sc content of this sample (80 ppm) is at the limit of determination for Sc. All of the other incorrectly quantified standards and samples stand on or below the lower limit of the confidence interval ($y = ax + b - 2\sigma$ line).

Figure 4 was drawn up to investigate the importance of the Ca-K β spectral interference on estimation of Sc pXRF concentrations. It shows the deviation from the calibration line in ppm, calculated as the difference between the whole-rock Sc concentrations, and pXRF Sc values ($Sc_{\text{whole rock}} - Sc_{\text{Manufacturer}}$) as a function of the intensity of the spectral interference, calculated as the ratio between the Ca and Sc concentrations ($Ca_{\text{Manufacturer}}/Sc_{\text{Manufacturer}}$). The average Sc_{whole}

$Sc_{\text{Manufacturer}}$ value for each set of eight reliable measurements on a standard or sample should be between $+2\sigma$ and -2σ . Samples standing below the lower limit of the confidence interval ($y = ax + b - 2\sigma$ line) have values lower than -79 ppm on the ordinate axis in Figure 4. Conversely, samples standing above the upper limit of the confidence interval ($y = ax + b + 2\sigma$ line) have values higher than 79 ppm on the ordinate axis. All samples standing on or below the lower limit of the confidence interval in Figure 3 have high ($Ca_{\text{Manufacturer}}/Sc_{\text{Manufacturer}}$) in Figure 4. They also have Ca concentrations above 1 wt% (Fig. 5).

Figure 4 shows three fields defined by two limits. Limit 1 is set at the lowest Ca/Sc ratio value obtained on an incorrectly quantified standard. Limit 2 is set at the highest Ca/Sc ratio value obtained on an accurately measured standard. In the green field below Limit 1 (Ca/Sc values below 67), Sc concentrations of standards are systematically correctly evaluated (Limit 1). Scandium concentrations of standards may or may not be correctly assessed in the orange field between Limit 1 and Limit 2 (Ca/Sc values ranging from 67 to 104). Finally, in the red field above Limit 2 (Ca/Sc values above 104), Sc concentration is systematically overevaluated (Fig. 4).

Two samples are located in a non-adapted coloured field (Fig. 4). The sample with 80 ppm Sc at upper values of the confidence interval under the LoD in Figure 3 corresponds to the series of red points following the upper limit ($y = ax + b - 2\sigma$) dotted-point-line at 80 ($Sc_{\text{whole rock}} - Sc_{\text{Manufacturer}}$) on Figure 4, with Ca/Sc values

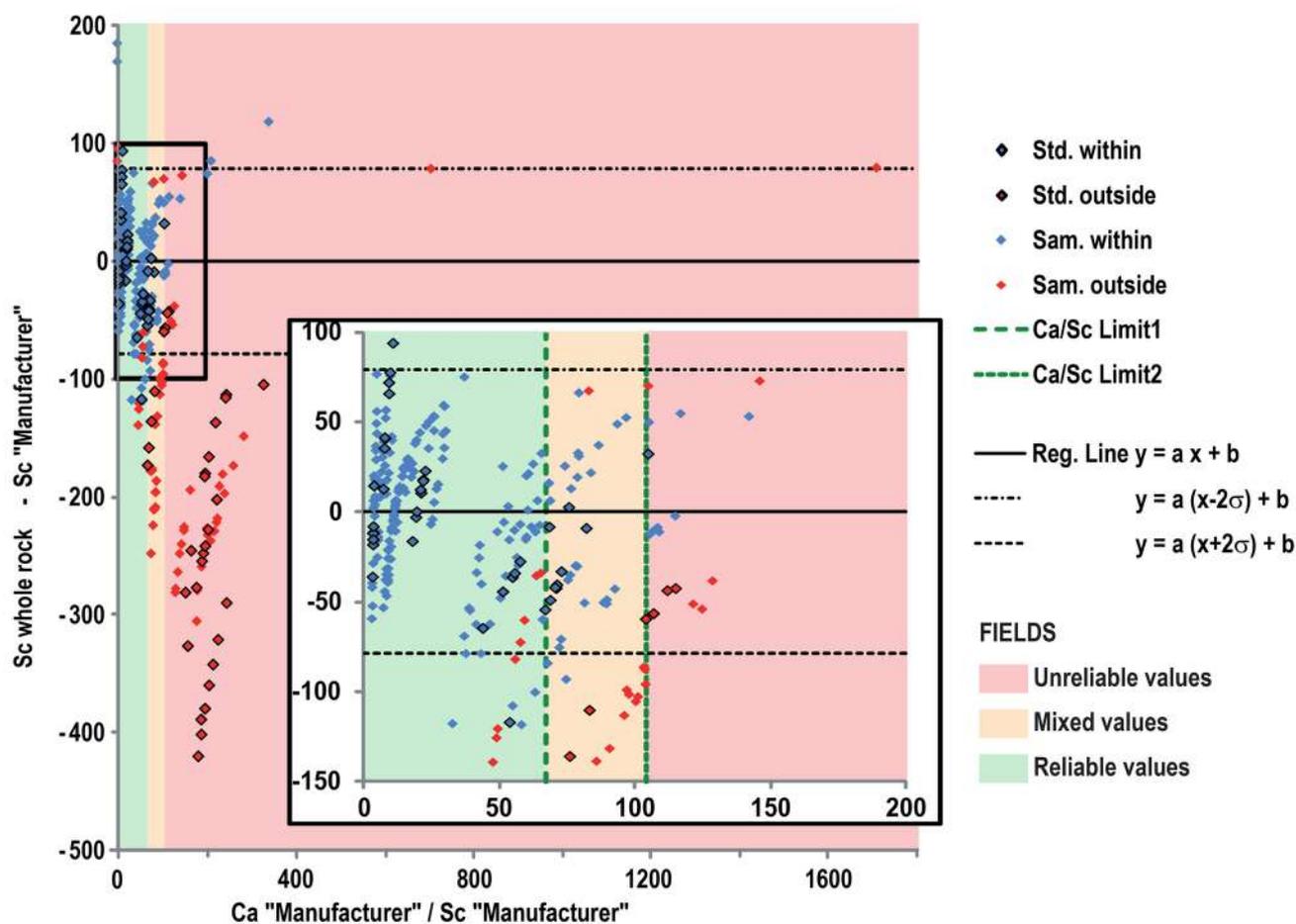


Fig. 4. Threshold values of the Ca/Sc apparent concentration. The ratio defined as Limit1 corresponds to Ca/Sc of 67, under which the Ca–Sc spectral interference is correctly solved. Limit2 corresponds to Ca/Sc of 104, above which the spectral interference is never solved. Diamonds with black edges correspond to the 11 standards used to build the calibration line. Diamonds without an edge line correspond to the samples used for checking the calculated calibration line. Blue diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls within $\pm 2\sigma$ from the Sc calibration curve. Red diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls outside the $\pm 2\sigma$ interval. Bold solid black lines correspond to the Ca/Sc under which Sc values are correctly evaluated. Bold dashed black lines correspond to the Ca/Sc above which Sc values are never accurately assessed.

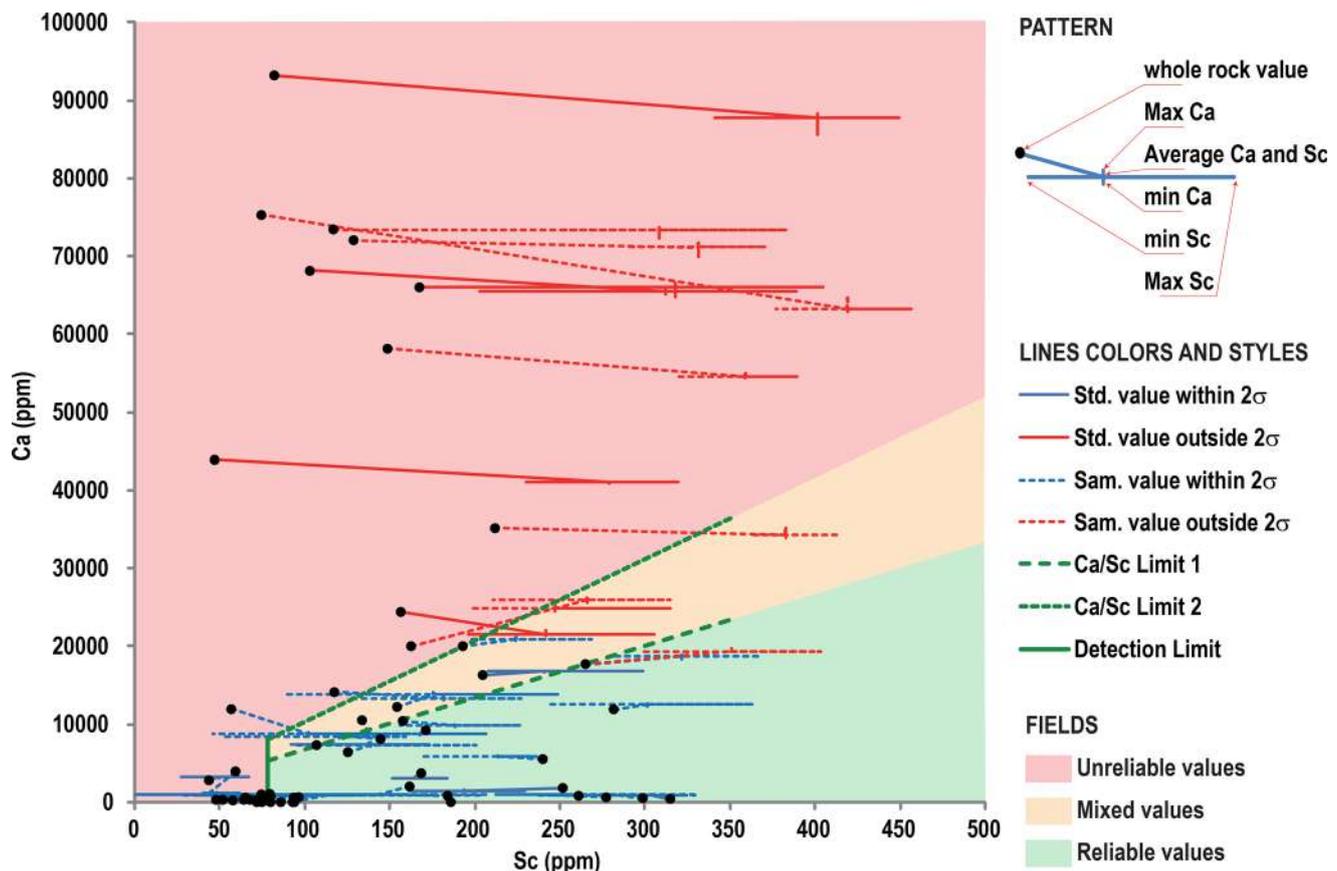


Fig. 5. Ca v. Sc biplot obtained with the ‘Manufacturer’ method. Black dots correspond to whole-rock values and are linked to crosses bracketing minimum and maximum values for Ca, and Sc estimated from pXRF. Thin solid lines are standards. Thin dashed lines are samples. Blue lines correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls within $\pm 2\sigma$ around the Sc calibration curve, and red lines correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls outside the $\pm 2\sigma$ interval around the Sc calibration curve. The bold, vertical green line corresponds to the LoD of Sc (79 ppm). Bold dashed green lines correspond to Limit 1 (under which Sc values are correctly evaluated; Ca/Sc = 67) and Limit 2 (above which Sc values have never been accurately assessed; Ca/Sc = 104).

ranging from 0 to 1800. Another sample is located below Limit 1 while not being correctly quantified (Fig. 4). It corresponds to the sample at lower values of the confidence interval in Figure 3 with a Sc concentration of 265 ppm.

The Limit 1 and Limit 2 threshold ratios, together with the Sc-LoD, can be represented in a Ca v. Sc biplot, thus defining three fields (Fig. 5). The green field (reliable measurements), situated below Limit 1 and above the Sc-LoD, corresponds to Sc values that are always correctly evaluated. The orange field above the Sc-LoD, and between Limit 1 and Limit 2, corresponds to Sc values that may or may not be correctly assessed. The red field (erroneous measurements), above Limit 2 or below the Sc-LoD, corresponds to Sc values that are never accurately evaluated. Calcium and Sc concentrations obtained from whole-rock and pXRF analysis are also presented in Figure 5 to show the accuracy and precision of pXRF estimates compared to whole-rock data. For each of the standards and samples analyzed, the concentrations of Ca and Sc corresponding to the whole-rock values are represented as crosslinked by a black point. The cross shows the minimum and maximum values obtained for Ca and Sc using pXRF. Calcium and Sc concentrations obtained with the ‘Manufacturer’ method have been converted to actual concentrations using calibration lines as defined in Figure 3. In the green field, Sc pXRF estimates are consistent with concentrations obtained from the whole-rock analysis, whereas Sc is systematically overestimated in the red field (Fig. 5). The sample plotted horizontally in Figure 4 at the upper limit ($y = ax + b - 2\sigma$) could not be shown in Figure 5 as the Sc concentrations calculated using the regression line led to negative Sc values.

The Sc calibration lines for the ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods are given in Figure 6. The precision of the Sc values is significantly better using the latter method ($2\sigma = 51$ ppm) than the former ($2\sigma = 84$ ppm). Fitting the data with pseudo-Voigt functions enabled us to estimate accurate Sc values when using the ‘20 Cu’ method (Fig. 6a). With the ‘18 Fe’ method (Fig. 6b), only one sample does not exhibit correct estimation of the Sc content due to a Ca content above 3 wt%.

The calibration lines for Ca and $((Sc_{\text{whole rock}} - Sc) \text{ v. } (Ca/Sc))$ diagrams for the ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods are available in Figs D and E of the Supplementary material. These two methods correctly evaluated all standards. Therefore, only one limit was determined, namely Limit 2 at Ca/Sc = 1822 for the ‘20 Cu’ method and at Ca/Sc = 2887 for the ‘18 Fe’ method. Hence, the field between Limit 1 and Limit 2, which included a mixture of accurate and inaccurate results, could not be drawn. Therefore, two fields are evident: ‘reliable values’ in green and ‘unreliable values’ in red.

In the Ca v. Sc biplots for the ‘20 Cu’ method, all the processed analyses are above the Sc-LoD and fall within the $\pm 2\sigma$ interval (± 84 ppm) from the calibration line, i.e., within the reliable measurements field (in green on Fig. 7a). On the other hand, the ‘18 Fe’ method (Fig. 7b) shows only one sample (3.5 wt% Ca and 212 ppm Sc) on the entire dataset that is outside of the $\pm 2\sigma$ interval.

Discussion

In the following, we shall first discuss the causes for the discrepancy between Sc concentrations directly provided by the pXRF

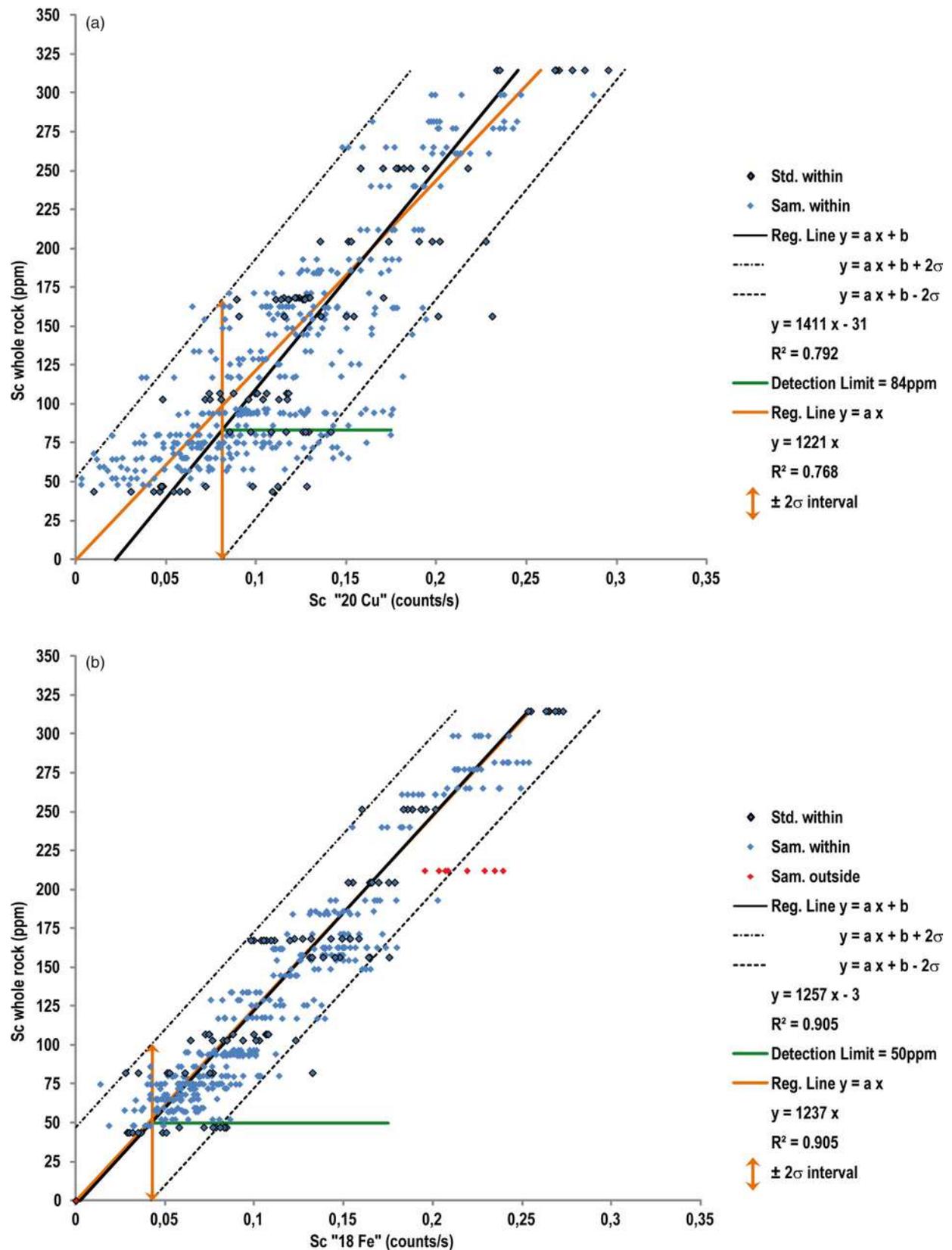


Fig. 6. Calibration lines obtained with the '20 Cu' (a) and '18 Fe' (b) methods. Diamonds with black edges correspond to the 11 standards used to build the calibration line. Diamonds without an edge line correspond to the samples used for checking the calculated calibration line. Blue diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls within $\pm 2\sigma$ around the calibration curve. Red diamonds correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls outside of the $\pm 2\sigma$ interval around the calibration curve.

('Manufacturer' method) and actual Sc concentrations obtained from the whole-rock analysis. We shall then discuss the relevance of the different methods regarding the analytical precision and management of the spectral interference caused by Ca.

Slope of the Sc calibration line

The slope of the Sc calibration line obtained with the 'Manufacturer' method (i.e. Sc concentrations directly provided by pXRF; Fig. 3) is

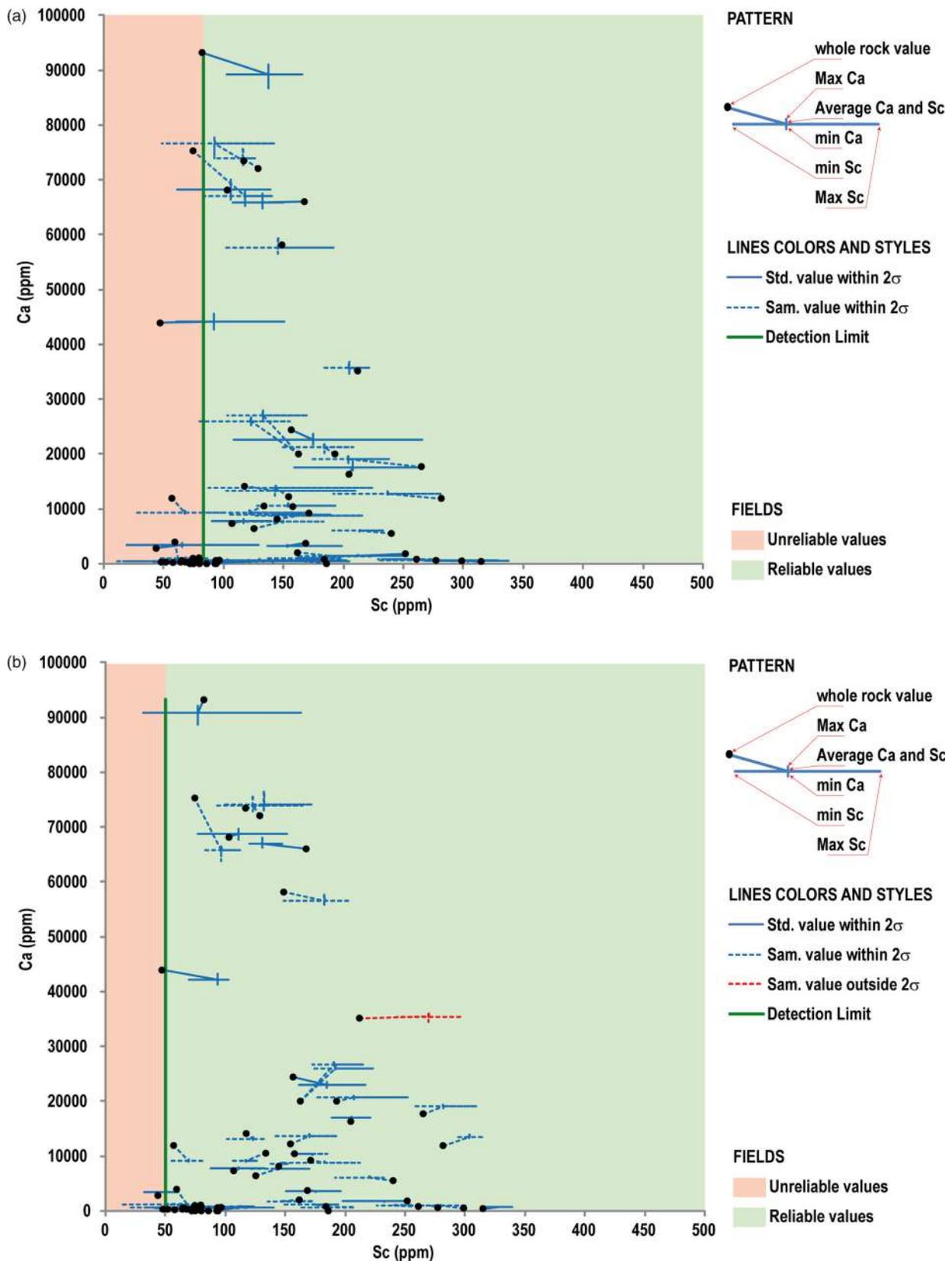


Fig. 7. Ca v. Sc biplots obtained with the '20 Cu' (a) and '18 Fe' (b) methods. Black dots correspond to whole-rock values and are linked to elongated crosses bracketing minimum and maximum Ca and Sc values. Thin solid lines are standards. Thin dashed lines are samples. Blue lines correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls within $\pm 2\sigma$ around the Sc calibration curve. Red lines correspond to standards or samples for which the average of their eight measurements falls outside the $\pm 2\sigma$ interval around the Sc calibration curve. Bold vertical green lines correspond to the LoD for Sc (84 ppm for the '20 Cu' method and 50 ppm for the '18 Fe' method).

about twice the expected 1:1 slope. Such an anomalously elevated calibration slope may be related to the use of the ‘Soil’ mode. The ‘Soil’ mode quantification process is based on a Compton normalization and calibrated for a silico-aluminous matrix (Hall *et al.* 2014; Quiniou and Laperche 2014; Ross *et al.* 2014). In the present case, the analysed samples are dominated mainly by iron oxides. Establishing this type of correlation using the ‘Mining’ mode based on fundamental parameter algorithms would have probably resulted in a slope closer to one (Hall *et al.* 2014; Quiniou and Laperche 2014). However, the current manufacturer configuration for the NitonTM XL3t GOLDD+ available for this study only allows Sc quantification through the ‘Soil’ mode. A standard user cannot access the internal parameters and algorithms of the different pXRF analytic modes (Brand and Brand 2014) and, as such, cannot add an element into a specific mode.

Optimization of analytical precision

The repetitive analysis of selected standards provides helpful information regarding measurement precision. The 2σ error is calculated for Sc with the whole set of standards and not as the average of the 2σ interval for each standard. Values obtained with the ‘Manufacturer’ and the ‘20 Cu’ methods are similar (79 and 84 ppm, respectively). In contrast, the ‘18 Fe’ method was found to improve the precision with the 2σ interval decreasing to 50 ppm. A better understanding of the source of errors in the spectral fitting process is required to improve analytical precision. Spectral decomposition in pseudo-Voigt functions is built upon a baseline evaluated from the spectrum (Fig. 1). Firstly, the baseline calculation is sensitive to the noise visible as high-frequency variations in the spectrum (Solé *et al.* 2007; Tian *et al.* 2009; Margui and Van Grieken 2013). Secondly, escape peaks are automatically corrected with the Niton XL3t device. This correction cannot always be optimal and sometimes generates sharp spectral artefacts peaking down on the spectrum. These peaks are of limited depth and become visible using a logarithmic vertical scale. However, they slightly influence the baseline position and the least-squares fitting of the pseudo-Voigt. Thirdly, low-frequency background noise, mainly from Compton and bremsstrahlung physical phenomena, also affects the baseline. The nature of some secondary sources (Al, Ti, Zr, Mo and W) can influence the latter phenomenon (Tian *et al.* 2009).

The noise appears as sharp peaks up and sharp peaks down. These can be seen at low energy on Figures 1a and b and the position of the automatically corrected Fe-escape peak in Figure 1a. Although these do not appear as sharp peaks on more intense emission lines (Ca, Ti, Fe-escape on Fig. 1c), they still slightly modify the peak shape. The exact position of sharp peaks up and sharp peaks down, or the modification of peak shapes, changes from one measurement to the next. The least-squares fitting calculates the difference between the experimental value and the value of the pseudo-Voigt in each channel, squares the difference and finally sums the squares. The process then modifies the pseudo-Voigt height to minimize the sum of squares of the differences. The height of the pseudo-Voigt will then depend on the exact shape of the noise, which changes with each measurement. This noise influence will be more significant for peaks of lower intensity, such as that of Sc. Hence the noise has a substantial impact on peak areas used to build the calibration curve in the ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods. In contrast, ROIs integrate the signal over a significant width, which will end in an almost constant value from one measurement to the next, making ROIs less sensitive to noise. The consequence of this is the higher dispersion observed with the ‘20 Cu’ method ($2\sigma=84$ ppm) compared to the ‘Manufacturer’ method ($2\sigma=79$ ppm) (Figs 3a and 6a; Table A in Supplementary material) when processing the same spectra.

The design of the ‘18 Fe’ mode aims to counteract these effects. A Fe-coated secondary source was explicitly built to decrease the Fe

signal, limiting the Fe-escape peak drastically. It is unknown whether using a pXRF analyser in which the escape peaks are not automatically corrected (e.g. XMET or Tracer) would improve or degrade the fitting. Uncorrected escape peaks would have to be fitted, and this would also affect the data processing steps. PyMCA implements an escape peak fitting capability that would make this kind of evaluation possible (Solé *et al.* 2007; Schoonjans *et al.* 2013). Also, by decreasing the energy of the pXRF emission from the Cu-K lines to the Fe-K lines, Sc ionization is improved. Consequently, the ‘18 Fe’ mode provides a better signal-to-noise ratio on the Sc-K α line (Figs 6b and 7b; Fig. F in Supplementary material). Other modes using lower voltages (7 and 8 kV) without a secondary source were also tested but led to a much higher Ca emission, masking the Sc signal. This observation highlights the importance of the nature of beam conditions, namely tube voltage and secondary source, to quantify elements of interest.

Spectral interference management

This study demonstrates that substantial Ca concentrations result in overestimating the Sc content when using the ‘Manufacturer’ method. The Ca/Sc spectral interference effect is shown in (Sc_{whole rock}-Sc) v. Ca/Sc diagrams (Fig. 4). At low Ca/Sc, sets of eight measurements performed on a single sample align almost vertically. This kind of subvertical alignment results from the inherent dispersion of the Sc estimates around the average value, while the Ca/Sc (horizontal axis) is correctly evaluated. Moreover, the dispersion along the vertical axis is spread around a zero value, which means that the average of the eight Sc measurements is close to the whole-rock Sc concentration. At high Ca/Sc, sets of eight measurements performed on a single sample align along inclined trends. The inherent dispersion of the Sc estimates is still visible as a variation along the vertical axis but is no longer centred on a correctly estimated average value. These measurements are found at negative Sc_{whole rock}-Sc_{manufacturer} values, which means that pXRF overestimates Sc concentrations in these samples. The trends show a positive slope which means that most overestimated Sc concentrations plot at lower Ca/Sc. Thus, part of the Ca signal in the ROI is considered as Sc by the quantification procedure. The same effect with inclined trends at high Ca/Sc remains visible on the ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods. Still, the dispersion along the vertical axis remains spread around a zero value, which means that the average of the eight Sc measurements is close to the whole-rock Sc concentration. The ‘Manufacturer’ quantification method provides accurate Sc values below a Ca/Sc of 67. Both the ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’ methods provide reliable Sc estimates at higher Ca/Sc. One sample in the ‘Manufacturer’ method and another in the ‘18 Fe’ method do not show correctly evaluated Sc concentrations while plotting in the field of the reliable data. Such a result remains compatible with a 2σ interval, meaning that 95% of the calculated values are correctly evaluated.

The three methods exposed in the present study require increasing skills in data processing and tuning of analytical conditions. It is easier to use the device’s data than reprocessing spectra. It is easier to use the analytical conditions provided by the manufacturer than to change the tube voltage and choose the best-adapted secondary source. The effort required for data acquisition or processing depends on the kind of limitations encountered during the measurements. If the Sc concentration is high enough but suffers from a high Ca signal interference, then only data reprocessing is required. If the Sc concentration is low and the limit of determination needs to be improved, then the analytical conditions have to be modified.

In methods ‘20 Cu’ and ‘18 Fe’, standards with more than 84 and 50 ppm of Sc, respectively, and higher Ca/Sc than those available from the chosen geological context could have given the position of

Limit 1 and provided the field in which any results may or may not be reliable. This field may be present on the diagrams shown in Figure 7 as Limit 1 is below Limit 2. Hence, while building a solution to use this method, a standard needs to be found or constructed containing the element of interest above its limit of determination (here Sc) and with an excess of the highly concentrated interfering chemical element (here Ca).

Conclusion

Scandium analysis in iron oxides using pXRF is a challenge due to low concentrations close to the limit of determination and matrix effects. However, when deconvoluting spectral interferences and taking escape peaks and manufacturer data into account, the potential of pXRF is more significant than initially thought. Therefore, a new method has been developed to quickly assess whether a trace element analysis is valid within an acceptable error range when the matrix contains a spectrally interfering major element.

Specifically, four steps are required: (i) select a set of standards covering the expected concentration range of the major and trace element, (ii) determine LoDs and calibration lines for major and trace elements, (iii) use a diagram that provides the major/trace threshold ratios below which the trace element values are correct, and (iv) use the threshold values (LoDs, Limit 1 and Limit 2) to assess whether the values obtained for unknown samples are reliable or not. This step is applicable regardless of the chosen method (i.e. manufacturer or spectral decomposition with or without tuning the experimental conditions). After measuring the standards and processing their data, all values can be read on the device screen as user-defined calibration lines can be implemented and element ratios can be defined in reference. The unexpected outcome of this study is that this procedure requires at least one standard with Sc above LoD and Ca/Sc too high to allow an accurate quantification. It therefore requires a standard (material of precisely known concentrations) that cannot be adequately measured by the device. Nevertheless, it is the only solution that delimits the field of 'samples that may or may not be correctly quantified'.

A careful analysis of spectra may significantly improve the confidence and the field of application for pXRF measurements. Furthermore, the processing steps described in this study can be automated. This kind of approach can be applied to any type of interfering emission line. It can be implemented for repetitive tasks and used as a test study without requiring new quantification programmes from the pXRF manufacturer. Testing the Fe–K β /Co–K α interference for Ni-bearing laterites would also be necessary, as Co is an economically attractive by-product in such deposits.

Acknowledgements We thank Mathieu Bauer from Niton Europe, who provided us with the NDT Alpha software and some information on the XI3t internal features. We also thank Gwendy Hall and Cameron Adams for their detailed and helpful reviews. In addition, the authors would like to thank Dr Brice Sevin and Dr Bernard Robineau from the Geological Survey of New Caledonia, together with France Bailly and Laurence Barriller from the National Centre for Technological Research, for their technical and logistical support as well as for sharing their extensive knowledge of the geology of New Caledonia. We are grateful to Société Le Nickel (SLN), Koniambo Nickel SAS (KNS), Nickel Mining Company (NMC), Société des Mines de la Tontouta (SMT) and Mai Kouaoua Mines (MKM) for support and access to mines and drill cores. We also thank Dr. Christophe Cloquet (SARM analytical centre, CRPG, Vandœuvre-lès-Nancy, France) and Pabla Antonini (GeoRessources, Vandœuvre-lès-Nancy, France) for technical support in providing analytical data.

Author contributions EL: data curation (equal), formal analysis (lead), investigation (lead), methodology (equal), software (lead), validation (lead), writing – original draft (lead); JC: conceptualization (lead), methodology (lead), validation (equal), writing – original draft (equal); YT: investigation (equal), methodology (equal), supervision (equal), validation (equal), writing – original draft (equal); MC: funding acquisition (lead), writing – original draft (equal)

Funding This work was funded and logistically supported by the CNRS with the French National Research Agency (ANR) through the 'Investissements d'avenir' national programme of the Labex Ressources 21 with the reference ANR-10-LABX-21-RESSOURCES21 and by the National Centre for Technological Research CNRT 'Nickel et son Environnement' based in Nouméa, New Caledonia (Project grant: 8PS2013-CNRT.CNRS/SCANDIUM).

Data availability All data generated or analysed during this study are included in this published article (and its supplementary information files).

Scientific editing by Scott Alan Wood

References

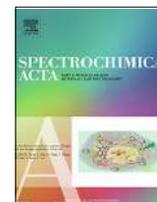
- Adams, C., Brand, C., Dentith, M., Fiorentini, M., Caruso, S. and Mehta, M. 2020. The use of pXRF for light element geochemical analysis: a review of hardware design limitations and an empirical investigation of air, vacuum, helium flush and detector window technologies. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **20**, 366–380, <https://doi.org/10.1144/geochem2019-076>
- Andrew, B.S. and Barker, S.L.L. 2018. Determination of carbonate vein chemistry using portable X-ray fluorescence and its application to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **18**, 85–93, <https://doi.org/10.1144/geochem2016-011>
- Aranes de Carvalho, G.G., Bueno Guerra, M.B. *et al.* 2018. Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants. *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 919–944, <https://doi.org/10.1039/C7JA00293A>
- Arne, D.C., Mackie, R.A. and Jones, S.A. 2014. The use of property-scale portable X-ray fluorescence data in gold exploration: advantages and limitations. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 233–244, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-233>
- Audet, M.-A. 2008. *Le Massif du Koniambo – Nouvelle Calédonie : Formation et Obduction D'un Complexe Ophiolitique de Type SSZ. Enrichissement en Nickel, Cobalt et Scandium Dans les Profils Résiduels. (Sciences de la Terre)*. Université de Nouvelle Calédonie, Nouvelle Calédonie.
- Beckhoff, B., Kanniesser, B., Langhoff, N., Wedell, R. and Wolff, H. 2006. *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*. Springer, Berlin, New York.
- Brand, N.W. and Brand, C.J. 2014. Performance comparison of portable XRF instruments. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 125–138, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-172>
- Cao, Y.H., Linnen, R.L., Good, D.J., Samson, I.M. and Epstein, R. 2016. The application of portable XRF and benchtop SEM-EDS to Cu-Pd exploration in the Coldwell Alkaline Complex, Ontario, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **16**, 193–212, <https://doi.org/10.1144/geochem2015-394>
- Carignan, J., Hild, P., Meville, G., Morel, J. and Yeghicheyan, D. 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**, 187–198, <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>
- Cauzid, J. 2005. *Geochimie et Imagerie X des Fluides Inclus Dans les Systemes Hydrothermaux Fossiles: Developpements Experimentaux (Geochimie Fondamentale et Appliquée)*. Université Paris, Paris, 7.
- Cluzel, D., Aitchison, J. and Picard, C. 2001. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics, Elsevier*, **340**, 23–59, [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00148-2), hal-00089721
- Conrey, R.M., Goodman-Elgar, M., Bettencourt, N., Seyfarth, A., Van Hoose, A. and Wolff, J.A. 2014. Calibration of a portable X-ray fluorescence spectrometer in the analysis of archaeological samples using influence coefficients. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 291–301, <https://doi.org/10.1144/geochem2013-198>
- Fisher, L., Gazley, M.F., Baensch, A., Barnes, S.J., Cleverley, J. and Duclaux, G. 2014. Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 149–159, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-158>
- Forster, N., Grave, P., Vickery, N. and Kealhofer, L. 2011. Non-destructive analysis using pXRF: methodology and application to archaeological ceramics. *X-Ray Spectrom.*, **40**, 389–398, <https://doi.org/10.1002/xrs.1360>
- Frahm, E. 2017. First hands-on tests of an Olympus Vanta portable XRF analyzer to source armenian obsidian artefacts. *International Association for Obsidian Studies*, **58**, 8–23.
- Gallhofer, D. and Lottermoser, B. 2018. The influence of spectral interferences on critical element determination with portable X-ray fluorescence (pXRF). *Minerals*, **8**, 320, <https://doi.org/10.3390/min8080320>
- Gazley, M.F. and Fisher, L.A. 2014. A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. In: *Mineral Resource and Ore Reserve Estimation – The AusIMM Guide to Good Practice*. 2nd edn. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1–13.
- Gazley, M.F., Duclaux, G. *et al.* 2011a. 3D visualisation of portable X-ray fluorescence data to improve geological understanding and predict

- metallurgical performance at Plutonic Gold Mine. *Western Australia. Applied Earth Science*, **120**, 88–96, <https://doi.org/10.1179/1743275812Y.0000000002>
- Gazley, M.F., Vry, J.K., du Plessis, E. and Handler, M.R. 2011*b*. Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, **110**, 74–80, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.03.002>
- Gazley, M.F., Bonnett, L.C., Fisher, L.A., Salama, W. and Price, J.H. 2017. A workflow for exploration sampling in regolith-dominated terranes using portable X-ray fluorescence: comparison with laboratory data and a case study. *Australian Journal of Earth Sciences*, **64**, 903–917, <https://doi.org/10.1080/08120099.2017.1367721>
- Gisbert, G., Tomos, F., Losantos, E., Pons, J.M. and Videira, J.C. 2021. Vectors to ore in replacive VMS deposits of the northern Iberian Pyrite Belt: mineral zoning, whole rock geochemistry, and use of portable XRF. *Solid Earth*, <https://doi.org/10.5194/se-2021-50> (in press)
- Glanzman, R.K. and Closs, L.G. 2007. Field Portable X-Ray Fluorescence Geochemical Analysis – Its Contribution to Onsite Real-time Project Evaluation. In: Milkereit B. (ed.) *Environmental Science, Advances in Prospect-Scale Geochemical Methods*. Presented at the Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration, Toronto, Canada, pp. 291–301.
- Hall, G.E.M., Bonham-Carter, G.F. and Buchar, A. 2014. Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 99–123, <https://doi.org/10.1144/geochem2013-241>
- Hall, G.E.M., McClenaghan, M.B. and Pagé, L. 2016. Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **16**, 62–84, <https://doi.org/10.1144/geochem2015-371>
- Hughes, R. and Barker, S.L.L. 2018. Using portable XRF to infer adularia halos within the Waihi Au-Ag system, New Zealand. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **18**, 97–108, <https://doi.org/10.1144/geochem2016-006>
- Ibáñez-Insa, J., Pérez-Cano, J., Fondevilla, V., Oms, O., Rejas, M., Fernández-Turiel, J.L. and Anadón, P. 2017. Portable X-ray fluorescence identification of the Cretaceous–Paleogene boundary: application to the Agost and Caravaca sections, SE Spain. *Cretaceous Research*, **78**, 139–148, <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.06.004>
- Kim, H.-R., Kim, K.-H., Yu, S., Moniruzzaman, M., Hwang, S.-I., Lee, G.-T. and Yun, S.-T. 2019. Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (pXRF) and ICP-AES data. *Geoderma*, **341**, 26–38, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.01.031>
- Konstantinov, M.M. and Strujkov, S.F. 1995. Application of indicator halos (signs of ore remobilization) in exploration for blind gold and silver deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, **54**, 1–17, [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(95\)00003-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(95)00003-8)
- Lachance, G.R. and Claisse, F. 1995. *Quantitative X-ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*. 1st edn. Wiley, Chichester, New York, 402.
- Laperche, V. 2005. *Evaluation des Performances du Spectromètre Portable de Fluorescence X Niton XL723S (au Laboratoire et sur le Terrain)*. Public report No. RP-533377-FR. BRGM, Orléans.
- Le Vaillant, M., Barnes, S.J., Fisher, L., Fiorentini, M.L. and Caruso, S. 2014. Use and calibration of portable X-ray fluorescence analysers: application to lithochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 199–209, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-166>
- Lemière, B. 2018. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **188**, 350–363, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- Lemiere, B., Laperche, V., Haouche, L. and Auger, P. 2014. Portable XRF and wet materials: application to dredged contaminated sediments from waterways. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 257–264, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-179>
- Margui, E. and Van Grieken, R. 2013. *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques*. 1st edn. Momentum Press, New York, 142, <https://doi.org/10.5643/9781606503935>
- Menez, B. 1999. *Les Microsondes Photo et Protons Appliquées à L'analyse Ponctuelle D'inclusions Fluides: un Outil Pour Reconstituer L'évolution des Paléosystèmes Hydrothermaux*. Université Paris, Paris, 7.
- Mussini, J.-M. 2009. *Mesures Expérimentales et Simulation Monte Carlo de la Fonction de Réponse D'un Détecteur Si(Li): Application à L'analyse Quantitative Multi-élémentaire par XRF et PIXE (Physique Nucléaire Théorique [Nucl-th])*. Université de Strasbourg, Strasbourg.
- Piercey, S.J. and Devine, M.C. 2014. Analysis of powdered reference materials and known samples with a benchtop, field portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer: evaluation of performance and potential applications for exploration lithochemical geochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 139–148, <https://doi.org/10.1144/geochem2013-199>
- Quiniou, T. and Laperche, V. 2014. An assessment of field-portable X-ray fluorescence analysis for nickel and iron in laterite ore (New Caledonia). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 245–255, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-159>
- Ribeiro, B.T., Silva, S.H.G., Silva, E.A. and Guilherme, L.R.G. 2017. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciênc. Agrotec*, **41**, 245–254, <https://doi.org/10.1590/1413-70542017413000117>
- Ross, P.-S., Bourke, A. and Fresia, B. 2014. Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (1) testing three Olympus Innov-X analysers on unprepared cores. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **14**, 171–185, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-163>
- Ryan, C.G., Clayton, E., Griffin, W.L., Sie, S.H. and Cousens, D.R. 1988. SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **34**, 396–402, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90063-8)
- Sanoit (de), J., Chambellan, D. and Plassard, F. 2005. Caractérisation in situ du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF). *Archeosciences*, 61–68, <https://doi.org/10.4000/archeosciences.614>
- Sarala, P. 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **16**, 181–192, <https://doi.org/10.1144/geochem2012-162>
- Schoonjans, T., Solé, V.A., Vincze, L., Sanchez del Rio, M., Appel, K. and Ferrero, C. 2013. A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **82**, 36–41, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.12.011>
- Shao, J., Jia, W., Zhang, X., Liu, Y., Tang, X., Xiong, G. and Shan, Q. 2020. Analysis of plant samples by low-power total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying argon-peak normalization. *J. Anal. At. Spectrom*, **35**, 746–753, <https://doi.org/10.1039/C9JA00419J>
- Sitko, R. and Zawisza, B. 2012. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: Sharma, S.K. (ed.) *X-Ray Spectroscopy*. IntechOpen, London, 137–162.
- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P. and Susini, J. 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **62**, 63–68, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>
- Statham, P.J. 1976. A comparative study of techniques for quantitative analysis of the X-ray spectra obtained with a Si(Li) detector. *X-Ray Spectrom*, **5**, 16–28, <https://doi.org/10.1002/xrs.1300050106>
- Teitler, Y., Cathelineau, M., Ulrich, M., Ambrosi, J.P., Munoz, M. and Sevin, B. 2019. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites. *Journal of Geochemical Exploration*, **196**, 131–155, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.009>
- Thompson, A., Attwood, D. et al. 2001. X-ray data booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California.
- Tian, K., Huang, B., Xing, Z. and Hu, W. 2018. In situ investigation of heavy metals at trace concentrations in greenhouse soils via portable X-ray fluorescence spectroscopy. *Environ Sci Pollut Res*, **25**, 11011–11022, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1405-8>
- Tian, L., Zhu, J., Liu, M. and An, Z. 2009. Bremsstrahlung spectra produced by kilovolt electron impact on thick targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**, 3495–3499, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.08.009>
- Ulrich, M., Cathelineau, M., Munoz, M., Boiron, M.C. and Karpoff, A.M. 2019. The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni, Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *J. Geochemical Exploration*, **197**, 93–113, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.017>
- Ulrich, M., Muñoz, M., Boulvais, P., Cathelineau, M., Cluzel, D., Guillot, S. and Picard, C. 2020. Serpentinization of New Caledonia peridotites: from depth to (sub-)surface. *Contrib Mineral Petrol*, **175**, 91, <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01713-0>
- Van Espen, P., Nullens, H. and Adams, F. 1980. An in-depth study of energy-dispersive x-ray spectra. *X-Ray Spectrom*, **9**, 126–133, <https://doi.org/10.1002/xrs.1300090308>
- Whiting, E.E. 1968. An empirical approximation to the Voigt profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **8**, 1379–1384, [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(68\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(68)90081-2)
- Young, K.E., Evans, C.A., Hodges, K.V., Bleacher, J.E. and Graff, T.G. 2016. A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration. *Applied Geochemistry*, **72**, 77–87, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.003>



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices



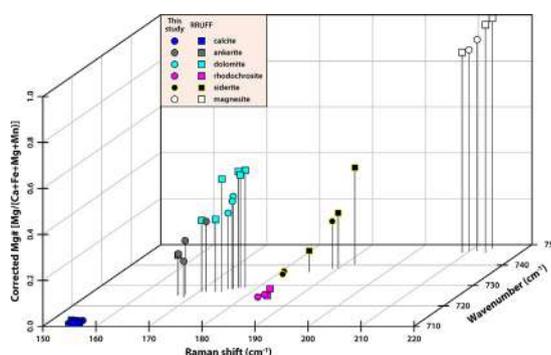
Yonghwi Kim*, Marie-Camille Caumon, Odile Barres, Amadou Sall, Jean Cauzid

GeoResources Laboratory – Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

HIGHLIGHTS

- Characterization of carbonate minerals by using portable Raman and IR instruments.
- Identification and composition determination of Ca-Mg-Fe-Mn carbonate minerals.
- Elemental variation in carbonates using band shifts in Raman and infrared spectra.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 February 2021
 Received in revised form 20 April 2021
 Accepted 17 May 2021
 Available online 26 May 2021

Keywords:

Qualitative analysis
 Carbonate minerals
 Raman spectroscopy
 Infrared spectroscopy
 Portable spectrometers

ABSTRACT

A portable Raman device with a 532 nm excitation laser and a portable infrared spectrometer with ATR (Attenuated Total Reflection) mode were used to analyse the spectral features associated with the identification and compositional variation of Ca-Mg-Fe-Mn natural carbonate minerals with a calcite structure (calcite, ankerite, dolomite, siderite, rhodochrosite, and magnesite). A systematic study of the variations of the peak positions with various compositional ratios was carried out. Most of the band positions were shifted to lower wavenumbers with increasing ionic radius or atomic mass of the divalent cations but the band of the translational lattice (T) mode in Raman and the symmetric bending (ν_4) band in the mid-infrared were the most sensitive. Therefore, the elemental variation of the Ca-Mg-Fe-Mn ratio in this carbonate series can be estimated from Raman and infrared band positions from spectra acquired with portable spectrometers.

© 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Carbonate rocks act as reservoirs in sedimentary rocks and can also be host rocks related to numerous metalliferous ore deposits in magmatic, hydrothermal, or sedimentary contexts [32]. As carbonates are one of the minerals which can be prone to be altered according to geological activities, understanding the compositional changes in carbonate minerals is important as is the spatial distribution

of alteration zones in detail surveys [29]. For example, a geological model of the Elvira Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) deposit in the south-eastern Iberian Pyrite Belt (IPB) is currently being developed in the framework of the NEXT (New Exploration Technologies) project (G.A. No. 776804) funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme. The hydrothermal carbonates associated with the ores in Sotiel-Migollas, which is the eastward continuation of the Elvira deposit, show a systematic variability according to depth with a predominance of dolomite in the deepest part under the ore, which is gradually replaced by ferroan dolomite in the intermediate zone

* Corresponding author.

E-mail address: yonghwi.kim@univ-lorraine.fr (Y. Kim).

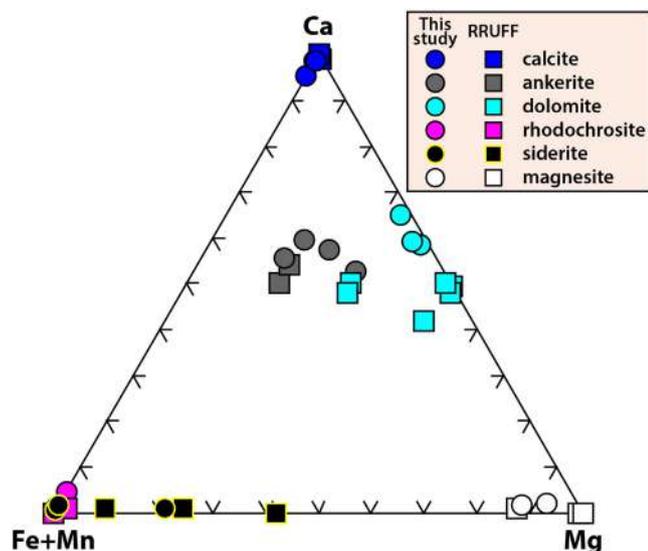


Fig. 1. Chemical composition of monomineralic carbonate samples plotted in the Ca-Mg-Fe + Mn ternary diagram.

to ankerite and even siderite in the shallowest part [13,36]. Therefore, quick identification of carbonates in the field can be effectively used as a discriminant parameter as an inexpensive and fast guide to determine the implication for ore mineralization in hidden ore explorations.

XRD (X-ray Diffraction), VNIR-SWIR (Visible, Near-InfraRed and ShortWave-InfraRed), Raman and FTIR (Fourier-Transform Infra-Red) spectroscopies have commonly been used for the mineralogical determination of carbonate minerals [6,12,19,34]. However, some of these techniques present several limitations. XRD analysis is often time-consuming and requires extensive sample preparation. Therefore, analysis needs lengthy experimental and evaluation time despite being one of the most common and reliable techniques for mineralogical characterization. In VNIR-SWIR spectroscopy, the carbonate minerals have a main band located

between 2300 and 2400 nm. However, qualitative analysis is difficult due to overlapping with the absorption bands of the hydroxyl-bearing minerals in this region [30]. Furthermore, the carbonate bands can be disturbed by water, which has a strong signal in the SWIR region near 1900 nm. Raman and FTIR spectroscopies, however, are useful techniques for carbonate identification. These are non-destructive methods that require little or no sample preparation. Moreover, all the bands related to carbonates in the mid-infrared region have characteristic positions which make it easy to differentiate from other minerals [3,38]. Raman and FTIR analyses of carbonates have long been used in mineralogical and geochemical research but newly developed portable devices are reliable, fast, and economic tools that allow new applications [18,33]. Furthermore, Raman and IR spectroscopies for archaeometrical and mineralogical applications associated with cultural heritage materials provide more important practical information on both the proper conservation but reconstruction of damaged ancient objects and paintings that have lost their original appearance [2,20]. Remote-sensing Raman and IR techniques that can be measured at a long distance have been installed in the Super-Cam instrument on the Mars 2020 Rover, Perseverance, to attempt to recognize carbonates, silicates, sulfates, and, phosphates [39]. This shows that carbonate discrimination using Raman and IR spectroscopies has continued to expand the field of its research applications in diverse ways.

Carbonate minerals are constituted by the combination of one $(\text{CO}_3)^{2-}$ ion and various monovalent or divalent cations. Rhombohedral carbonates such as calcite, magnesite, siderite, and rhodochrosite crystallize in the R-3c group [14]. Dolomite and ankerite minerals are structurally similar to the rhombohedral carbonates (R-3 group) but with different site symmetry due to substitutions by divalent atoms such as Ca, Mg, Fe, and Mn in the crystal structure. Despite this site symmetry difference, the molecular symmetry as observed by Raman and infrared spectroscopy is not affected [1]. The minerals in these carbonate groups have six active modes; four internal vibrations within the $(\text{CO}_3)^{2-}$ unit and two external vibrations of the crystal lattice which involve translational and rotational oscillations of a carbonate group [16,23]. Previous Raman studies have demonstrated this tech-

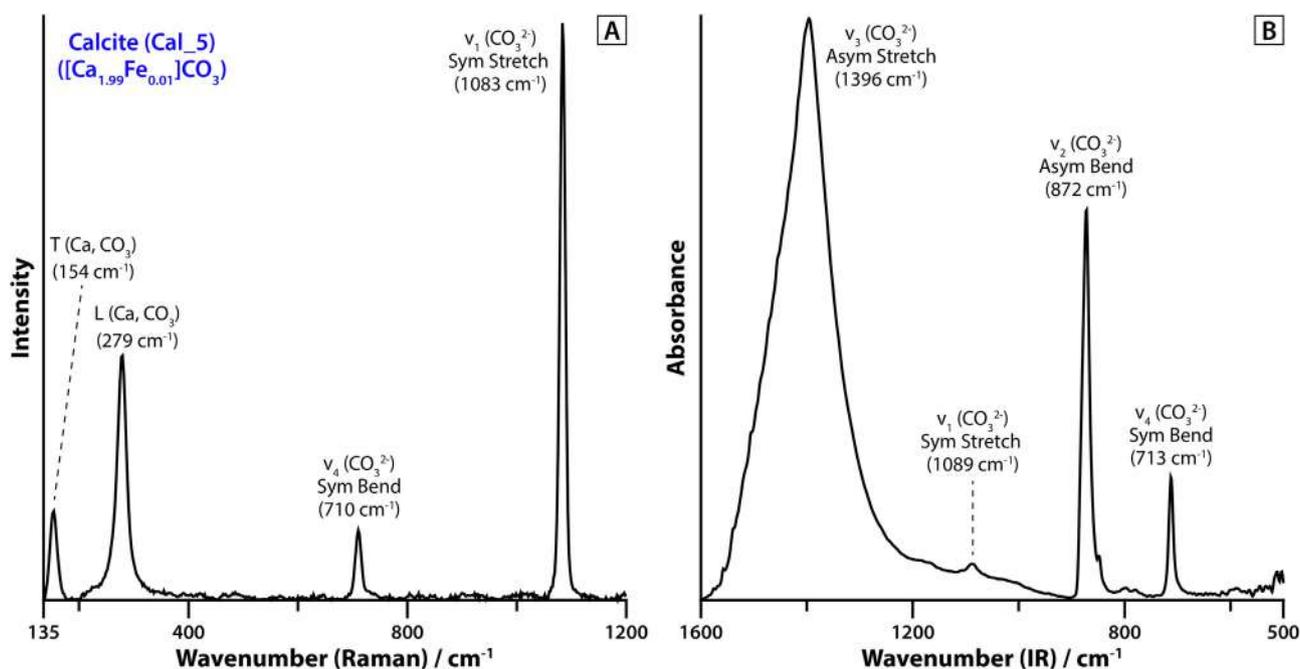


Fig. 2. A) Raman spectrum and B) infrared spectrum (ATR mode) of calcite.

nique's capacity to characterize carbonates but only for a few groups of solid solutions using laboratory devices [3,5,9,28,33,34]. First carbonate identification using calcite under field conditions by portable Raman instruments was reviewed by Jehlička et al. [22]. Previous portable Raman studies showed latent possibilities by determining Raman peaks in various carbonate groups, but these handheld spectrometers used in the studies were equipped with red to near-infrared diode lasers excitation only, not considering a green laser excitation [21,37]. For this reason, decreased sensitivity and limited spectral range can result from near-infrared excitation despite fluorescence suppression. Furthermore, no comprehensive comparison among all rhombohedral carbonates has been carried out by a portable Raman instrument.

Some carbonate minerals have also been investigated by infrared spectroscopy [1,4,8,19,27,38]. However, the studies were limited to a few minerals, and only took measurements with a transmission technique using pellets prepared with potassium bromide (KBr). This is hardly feasible in field conditions due to the hygroscopy of KBr. Spectral comparisons using both Raman and infrared spectroscopies were carried out by Gunasekaran et al. [15], but calcite and dolomite were the only minerals studied and these were analysed with a laboratory device. To date, no

study has reported using a combination of a portable Raman and a portable IR instrument for the identification and characterisation of the carbonate minerals in the calcite structure.

This study aimed to obtain an optimized methodology to discriminate between different carbonates during field analyses by using Raman and IR spectroscopies. For this study, a set of monomineralic carbonate minerals in the Ca-Mg-Fe-Mn system were measured by portable Raman and IR spectrometers. The band shifts were associated with mineralogical and compositional changes to determine the most reliable parameters and methodology.

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. Samples

Two sets of samples were used in this study. The first set consisting of 20 carbonate samples was analysed using atomic absorption spectroscopy (A800; Perkin Elmer, Norwalk, CT) to determine their elemental composition in Si, Mg, Ca, Mn and Fe. The elemental data were then used to calibrate the pXRF values. Among these samples, 7 were taken out of the subsequent study for at least one

Table 1
Position of the bands (cm^{-1}) in the Raman and infrared spectra and Mg# calculated from the corrected pXRF data.

Sample	Group	Raman				Infrared			Mg# ^{**}
		E _g (T)	E _g (L)	E _g (V ₄)	A _{1g} (V ₁)	V ₄	V ₂	V ₃	
Cal_1	calcite	154	280	711	1084	712	872	1395	0.00
Cal_2	calcite	154	280	710	1085	712	871	1396	0.00
R040070*	calcite	154	281	712	1086	712	872	1394	0.01
Cal_3	calcite	154	280	711	1084	713	872	1395	0.00
Cal_4	calcite	154	280	710	1085	712	871	1394	0.00
R050009*	calcite	155	280	712	1086	712	872	1396	0.00
R050048*	calcite	155	280	712	1086	712	872	1394	0.00
R040170*	calcite	155	279	711	1086	712	872	1398	0.01
R050307*	calcite	155	281	712	1086	712	872	1394	0.00
Cal_5	calcite	155	281	711	1086	713	872	1396	0.00
R050127*	calcite	156	282	713	1087	712	872	1394	0.00
R050130*	calcite	156	282	713	1087	712	872	1394	0.00
Cal_6	calcite	156	281	710	1085	713	872	1396	0.00
Ank_1	ankerite	167	285	718	1091	726	873	1416	0.18
R050181*	ankerite	167	281	721	1092	725	870	1408	0.18
R050197*	ankerite	168	283	721	1092	-	-	-	0.18
Ank_2	ankerite	168	289	719	1090	726	873	1405	0.23
Ank_3	ankerite	169	287	721	1091	724	871	1412	0.16
Ank_4	ankerite	171	291	721	1092	727	874	1419	0.30
R050129*	dolomite	171	289	721	1094	727	876	1410	0.31
R050272*	dolomite	173	294	722	1095	727	874	1412	0.32
R050370*	dolomite	174	296	723	1096	727	874	1408	0.49
DoI_1	dolomite	175	300	722	1096	728	877	1418	0.33
DoI_2	dolomite	176	298	721	1095	728	877	1418	0.38
DoI_3	dolomite	176	298	724	1096	729	877	1419	0.40
R040030*	dolomite	176	300	724	1099	729	877	1425	0.51
R050357*	dolomite	177	300	724	1099	729	877	1419	0.49
R050241*	dolomite	178	301	725	1099	729	881	1435	0.51
Sd_1	siderite	181	280	726	1082	737	862	1403	0.00
Sd_2	siderite	181	283	729	1083	736	862	1403	0.00
R050349*	siderite	185	286	729	1086	737	862	1400	0.09
Sd_3	siderite	189	293	730	1085	738	865	1405	0.21
R040034*	siderite	190	294	730	1088	739	866	1406	0.24
R050262*	siderite	192	296	731	1089	741	866	1410	0.42
Rds_1	rhodochrosite	183	287	717	1083	724	861	1394	0.00
Rds_2	rhodochrosite	183	290	716	1083	726	860	1397	0.00
R050019*	rhodochrosite	184	288	718	1085	725	860	1392	0.00
R040133*	rhodochrosite	184	289	718	1085	726	860	1398	0.02
R050676*	magnesite	209	324	737	1093	746	877	1427	0.87
Mgs_1	magnesite	210	325	734	1092	747	879	1426	0.88
Mgs_2	magnesite	211	325	735	1093	747	880	1430	0.92
R040114*	magnesite	213	330	738	1094	746	881	1433	0.99
R050443*	magnesite	213	331	738	1094	748	879	1431	1.00

* reference data from RRUFF[25].

** Mg# ($\text{Mg}/[\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}]$) calculated from corrected pXRF data.

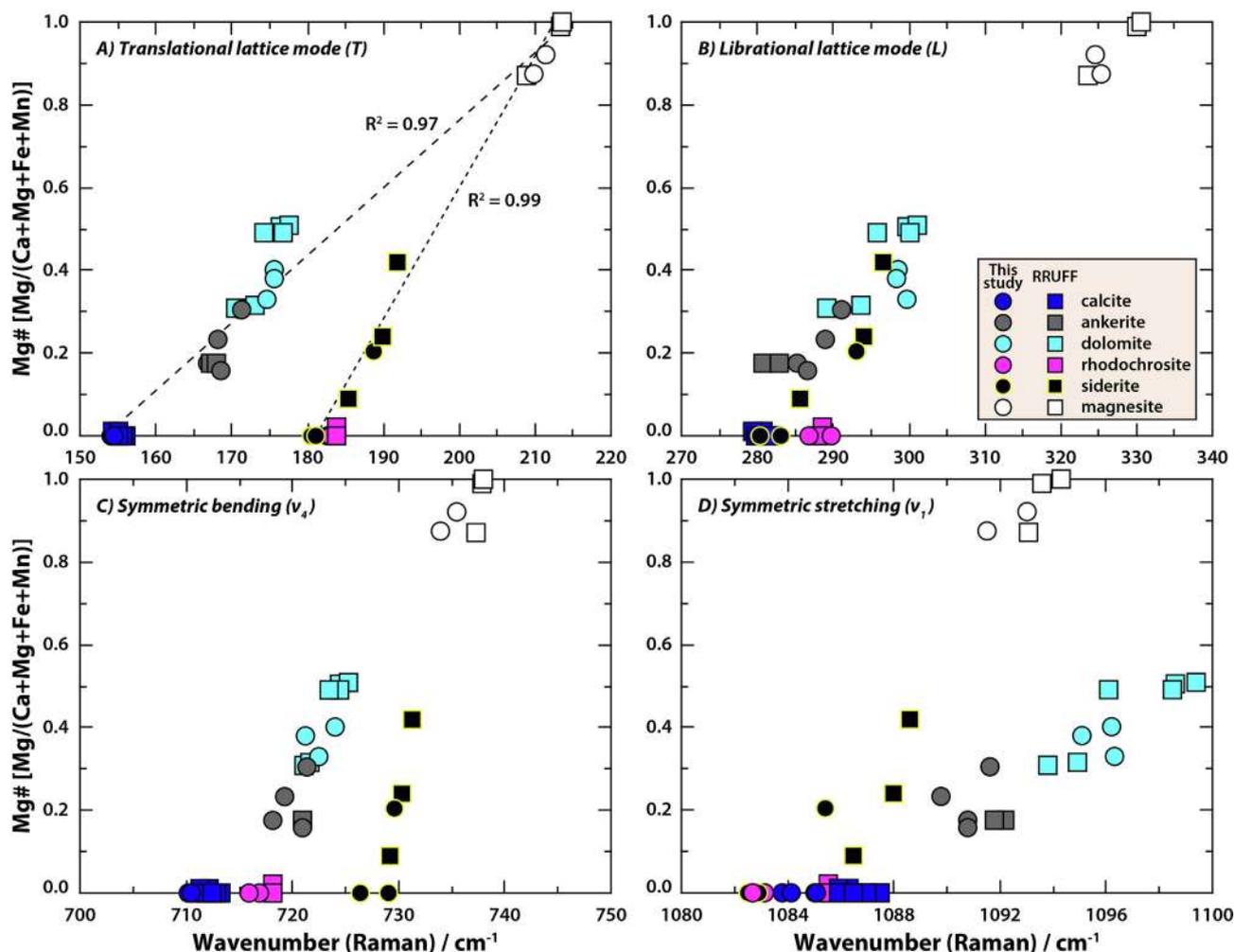


Fig. 3. Correlation between the different peak regions in the Raman spectrum and Mg#. Calibration curves among calcite, ankerite, dolomite, and magnesite ($R^2 = 0.97$), and between siderite and magnesite ($R^2 = 0.99$).

of the following reasons: a mixture of several carbonate minerals; out of the expected Raman region for the main carbonate peak; fluorescence during Raman acquisition, and presence of aragonite. The remaining 13 samples were added to 7 extra samples of unchecked elemental composition providing an interpretable Raman signal. In the end, 20 crystals were used, distributed amongst 6 phases covering the most common natural carbonate minerals: calcite (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), siderite (FeCO_3), rhodochrosite (MnCO_3), dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), and ankerite ($\text{Ca}[\text{Fe,Mg,Mn}][\text{CO}_3]_2$).

2.1.2. Sample preparation

The samples were prepared as powders and pellets. ATR spectra were measured on the powders while Raman and portable X-Ray Fluorescence (pXRF) spectra were measured on 13 mm diameter and 2 mm thick pellets prepared by using a 10 tons hydraulic press. Furthermore, raw data files of Raman spectra and infrared spectra in ATR mode which are chemically determined and come from the RRUFF database were added to extend the dataset in this study and compare them with the results from our samples [25].

2.2. Methods

2.2.1. Portable X-ray fluorescence spectroscopy

XRF data were measured with a Thermo Fisher Scientific Niton XL3t GOLDD + handheld spectrometer. The instrument used an Ag-anode X-ray tube with a voltage of 50 kV and was equipped with a

silicon drift detector (SDD). The X-ray beam covered a circular area of 8 mm in diameter on the sample. It operated the Main, Low, High, and Light filters with a duration of 30 s for each filter. Each sample was measured 5 times at the same point to obtain statistically reliable data. The spectral data was automatically interpreted using the Mining Cu/Zn mode, which is particularly suitable for measuring lighter elements such as Mg, Al, Si, P, and S. The samples from the RRUFF database were analysed by UA's modified CAMECA SX50 electron microprobe [25]. The elemental concentrations measured by the pXRF device were corrected by drawing calibration curves built by plotting pXRF values against the corresponding values determined by atomic absorption spectroscopy (A800; Perkin Elmer, Norwalk, CT). The cation composition of carbonate standards was plotted in the Mg-Ca-Fe-Mn ternary diagram (Fig. 1). To compare the band positions from Raman and ATR-FTIR spectroscopy with chemical composition, the modified Mg ratio [$\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$] was used to represent the cation composition in our target minerals.

2.2.2. Portable Raman spectroscopy

Raman spectra were collected using a RaPort portable spectrometer (Enhanced Spectrometry, Inc., San José, CA, United States). This handheld device (weight c. 2 kg) was equipped with a green Nd:YAG laser (532 nm) for excitation with a maximum output power of 30 mW. The minimum spot size was around 15 μm . The spectral range was 130–4000 cm^{-1} at a spectral resolution of 6 cm^{-1} . A baseline was automatically subtracted by EnSpectr soft-

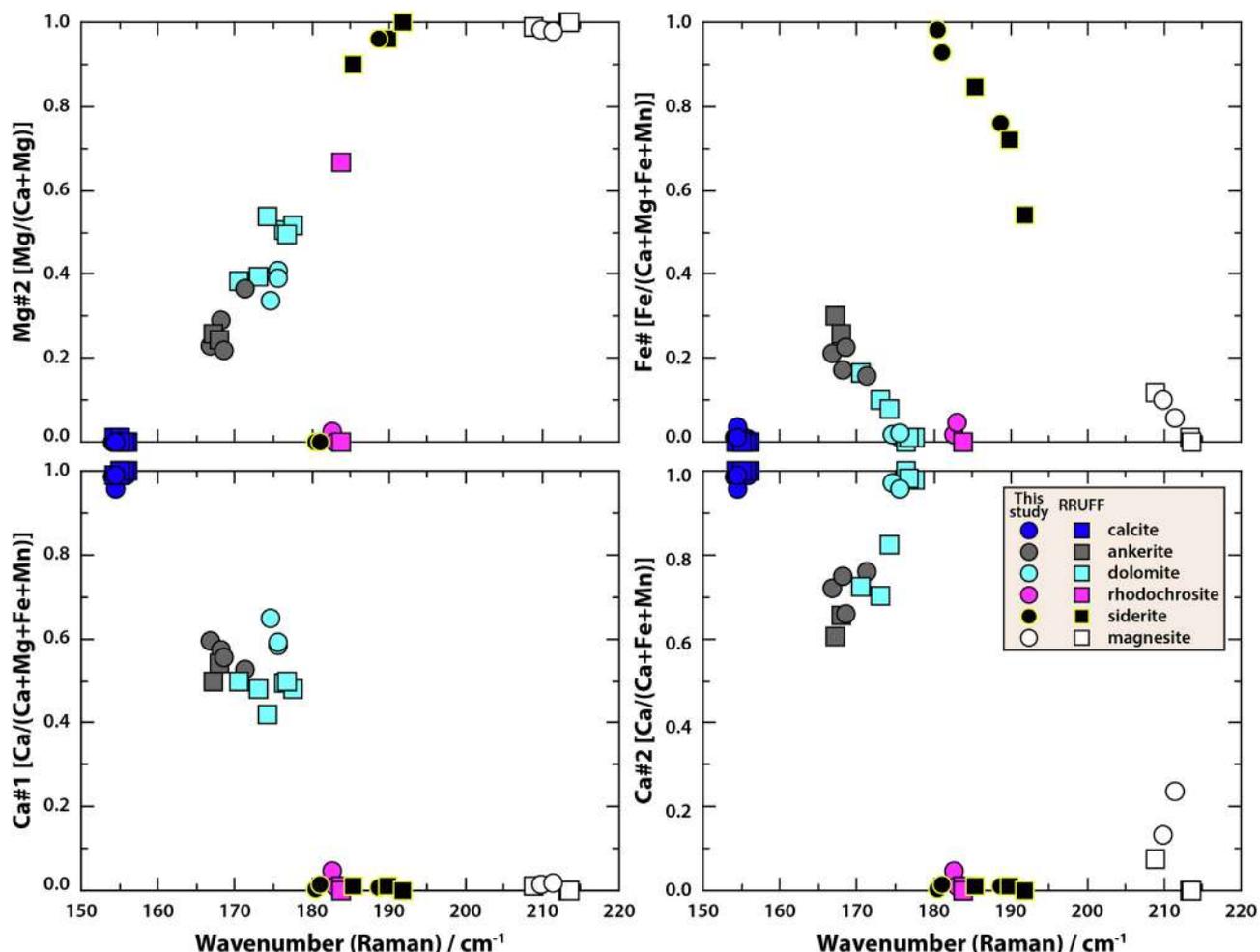


Fig. 4. Correlation between the peak positions in the T mode and the different compositional ratios.

ware. While the total acquisition time was set to 30 s, the number of accumulations and the duration of each individual acquisition were automatically defined. The selection of the peak position was determined by the wavenumber at maximum intensity after two correction steps: i) a baseline correction of the raw spectra by EnSpectr software followed by ii) an automated background removal which was installed in the Crystal Sleuth software [24].

2.2.3. Portable IR spectroscopy

IR analyses in ATR (Attenuated Total Reflection) mode were performed using a portable infrared spectrometer ALPHA (Bruker, Optik GmbH, Ettlingen, Germany). The instrument consisted of a base module with an exchangeable sampling module. The module used for this study was the Platinum ATR module. The IR spectra were obtained on powders placed on a diamond crystal and pressed with an anvil. In this technique, the penetration depth of the infrared radiation is greater at low wavenumbers. The spectra were acquired from 4000 to 500 cm^{-1} , and 24 scans were averaged with a spectral resolution of 2 cm^{-1} .

3. Result

3.1. Raman characterization of carbonate minerals

Calcite structure referred to the D_{3d} group has six Raman active modes in a Raman spectrum [34]. The four prominent peaks in the

range 135–1200 cm^{-1} were selected for this study because they are narrow, sharp, and intense. In the Raman spectrum of calcite, for example, the positions of the peak related to translational (T) and librational (L) lattice mode from the external vibration of the CO_3 group are at 154 and 279 cm^{-1} (Fig. 2A). The Raman peaks at 710 and 1083 cm^{-1} are assigned respectively to the out-of-plane bending (ν_4) and stretching (ν_1) internal vibration modes. The ν_1 mode is the most intense, while the ν_4 mode is weaker. The shifts of the peak positions for the different carbonate minerals with diverse mineral chemistries are reported in Table 1. The two peaks of the external modes (T and L) arise from 154 to 214 cm^{-1} , and 279 to 331 cm^{-1} , respectively. The two peaks of the internal modes vary from 710 to 738 cm^{-1} (ν_4) and 1082 to 1100 cm^{-1} (ν_1).

Fig. 3 shows the Raman peak positions plotted against Mg# in order to determine the spectral region which is the most sensitive to compositional variations. Two factors should be considered: the range and the distribution of the peak positions within each group, and the unique characteristic of the relation between peak characteristics and mineral chemistry. The Mg# plotted against the Raman peak positions of the T mode displayed two distinct trend lines from calcite to magnesite on one hand and from siderite to magnesite on the other hand. This mode also shows the largest range of the peak positions (60 cm^{-1}) (Fig. 3A). Furthermore, the distribution of the peak positions for each mineral phase has a small dispersion in the T mode which led to the phases being separated from each other.

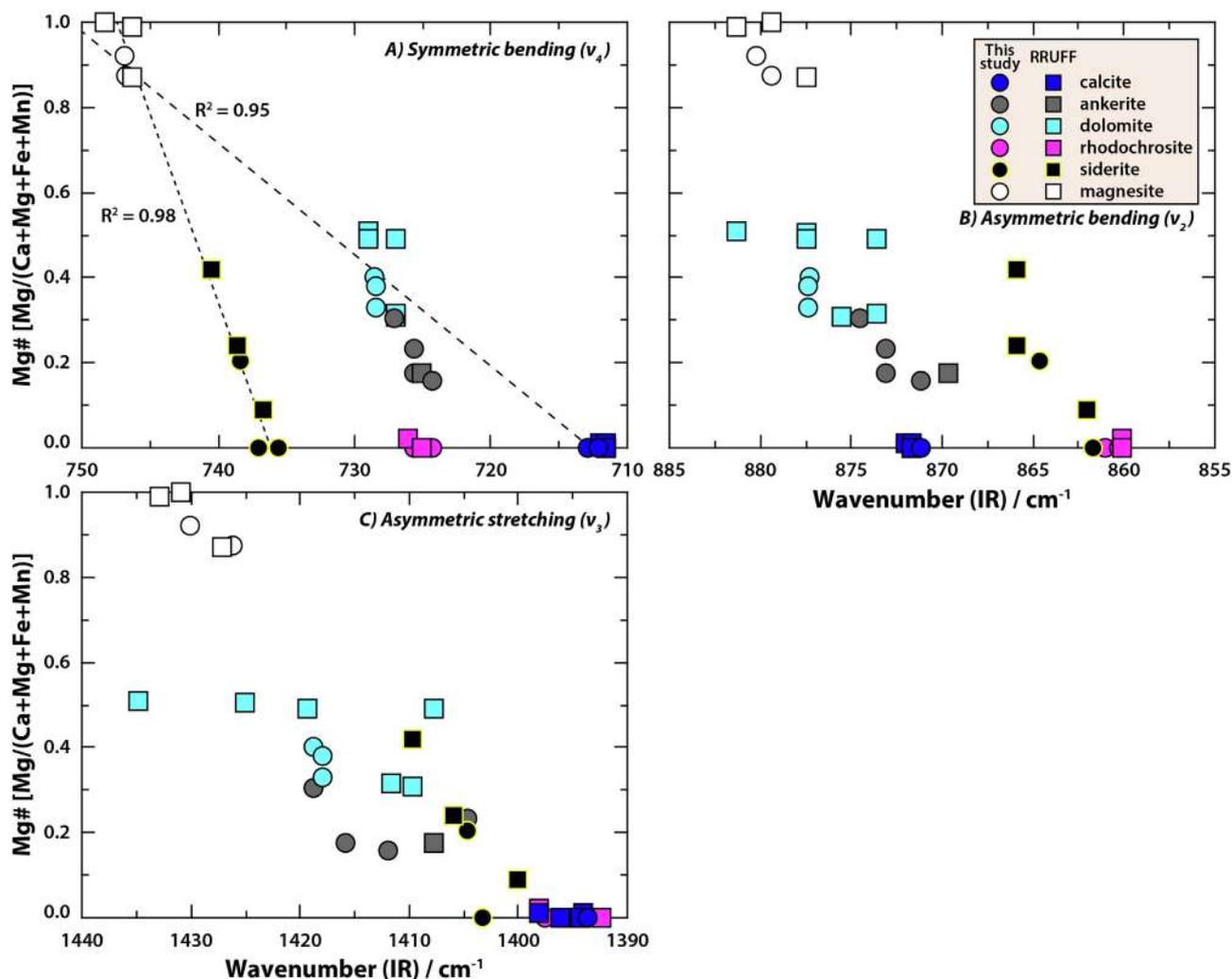


Fig. 5. Correlation between the different bands of the infrared spectrum and Mg#. Calibration curves among calcite, ankerite, dolomite, and magnesite ($R^2 = 0.95$), and between siderite and magnesite ($R^2 = 0.98$).

The L mode has a narrower peak interval (51 cm⁻¹) with a wider range of peak dispersion than the T mode, whereas the peak shift was well-reflected in Mg# regardless of mineral phases, showing a single linear trend (Fig. 3B). The ν_4 mode (Fig. 3C) exhibits two trends of peak positions like the T mode, but over a much narrower interval (28 cm⁻¹). Although two trend lines (i.e., calcite-ankerite-dolomite and rhodochrosite-siderite-magnesite) are identified in the ν_1 mode, these trends show a large level of dispersion (Fig. 3D). Thus, the T mode is the best region for carbonate discrimination. Two trend lines can be highlighted with a regression coefficient (R^2) greater than 0.97 (Fig. 3A). The L mode can be used for determining Mg# in carbonate minerals within the regions.

The other compositional combinations were plotted against the Raman peak position of the T mode: another Mg# ($Mg\#2 = Mg/[Ca + Mg]$), Fe# ($Fe\# = Fe/[Ca + Mg + Fe + Mn]$) and two Ca# ($Ca\#1 = Ca/[Ca + Fe + Mg + Mn]$, and $Ca\#2 = Ca/[Ca + Fe + Mn]$) were plotted against the Raman wavenumbers of the T mode (Fig. 4). Mg#2 shows a positive trend with the peak positions except for rhodochrosite, and Fe# has two correlations between ankerite and dolomite, and between siderite and magnesite (Fig. 4). No clear trends are observed with Ca#. These results confirm that Mg# against the Raman peak position of the T mode is the best parameter to discriminate and characterize the carbonate minerals with this Raman portable spectrometer.

3.2. IR characterization of carbonate minerals

Four internal vibration modes of CO₃²⁻ at 1396 cm⁻¹ (asymmetric stretching, ν_3), 1089 cm⁻¹ (symmetric stretching, ν_1), 872 cm⁻¹ (asymmetric bending, ν_2) and 713 cm⁻¹ (symmetric bending, ν_4) are found to be active in the infrared spectrum measured from the calcite reference (Fig. 2B). The two bending bands ν_2 and ν_4 are narrow and sharp. The ν_3 band gives rise to a strong and very broad feature in the infrared spectrum, whereas the Raman spectrum displays a very weak peak in that region [38]. In contrast, the intensity of the ν_1 band is very weak, while the peak is very strong in the Raman spectrum. Therefore, the ν_1 band was not considered for the IR part of this study.

The ν_4 and ν_2 bands are observed respectively from 711 to 749 cm⁻¹ and from 860 to 882 cm⁻¹, and the ν_3 band arises from 1392 to 1435 cm⁻¹ (Table 1). The position of the bands in the ν_4 , ν_2 , and the ν_3 modes moves generally towards high wavenumbers as Mg# increases, except for rhodochrosite. Fig. 5 shows the infrared band positions for the three modes plotted against Mg#. In a similar fashion to the T mode in the Raman spectra, two trend lines in four regions are observed within the ν_4 mode. The Ca-Mg and Fe-Mg trend lines have a strong correlation between the band position and the chemical composition of carbonates, showing high R^2 values of 0.95 and 0.98, respectively. In the ν_4 mode, the

distribution of the band position can be well distinguished for each phase with a low level of dispersion except for the overlap of ankerite-dolomite series and rhodochrosite (Fig. 5A). The ν_2 mode exhibits a narrower range (21 cm^{-1}) than the ν_4 mode and also with a broader dispersion. The band shift displays two correlations with Mg# from calcite to magnesite and from rhodochrosite to magnesite. Rhodochrosite can be easily identified by the lowest wavenumbers in this spectral range (Fig. 5B). The ν_3 mode displays the broader peak range (42 cm^{-1}) and the largest dispersion for the positions of the bands for each group, without a clear correlation between the position of the band and Mg# (Fig. 5C). The ν_4 spectral range is therefore the best region for carbonate discrimination allied with using the ν_2 mode for rhodochrosite.

Fig. 6 displays the position of the ν_4 bands plotted against Ca#1, Ca#2, Mg#2, and Fe#. Mg#2 shows a positive correlation with the band positions except for rhodochrosite and siderite. Fe# displays a linear trend between siderite and magnesite, but dolomite, ankerite, and rhodochrosite are close to each other between 730 and 724 cm^{-1} . The band shift in the ankerite-dolomite samples has an unclear trend with Ca#1 in comparison with Mg#. Ca#2 displays a linear correlation between ankerite and dolomite, whereas magnesite does not correlate with the peak position. Thus, Mg# is the best-correlated ratio with band shift in the ν_4 mode.

3.3. Combination of chemical composition and spectral characteristics

Fig. 7 shows the ATR band positions of the ν_4 mode plotted against the Raman shift of the T mode. The combination of these

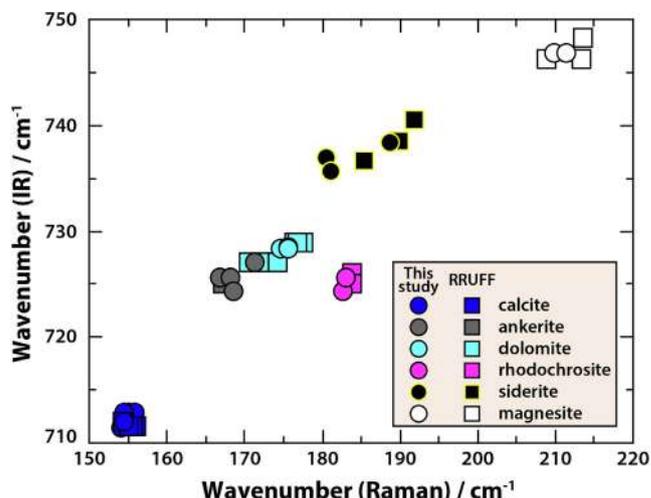


Fig. 7. Correlation between the positions of Raman peak and the positions of infrared band.

two spectral data shows that there are well-defined clusters for the calcite and magnesite phases separately from other phases. Rhodochrosite plots together with siderite in Raman data but with ankerite and dolomite in ATR, making both siderite and rhodochrosite recognizable. Ankerite and dolomite are the most difficult to distinguish, with a non-sharp transition from ankerite below

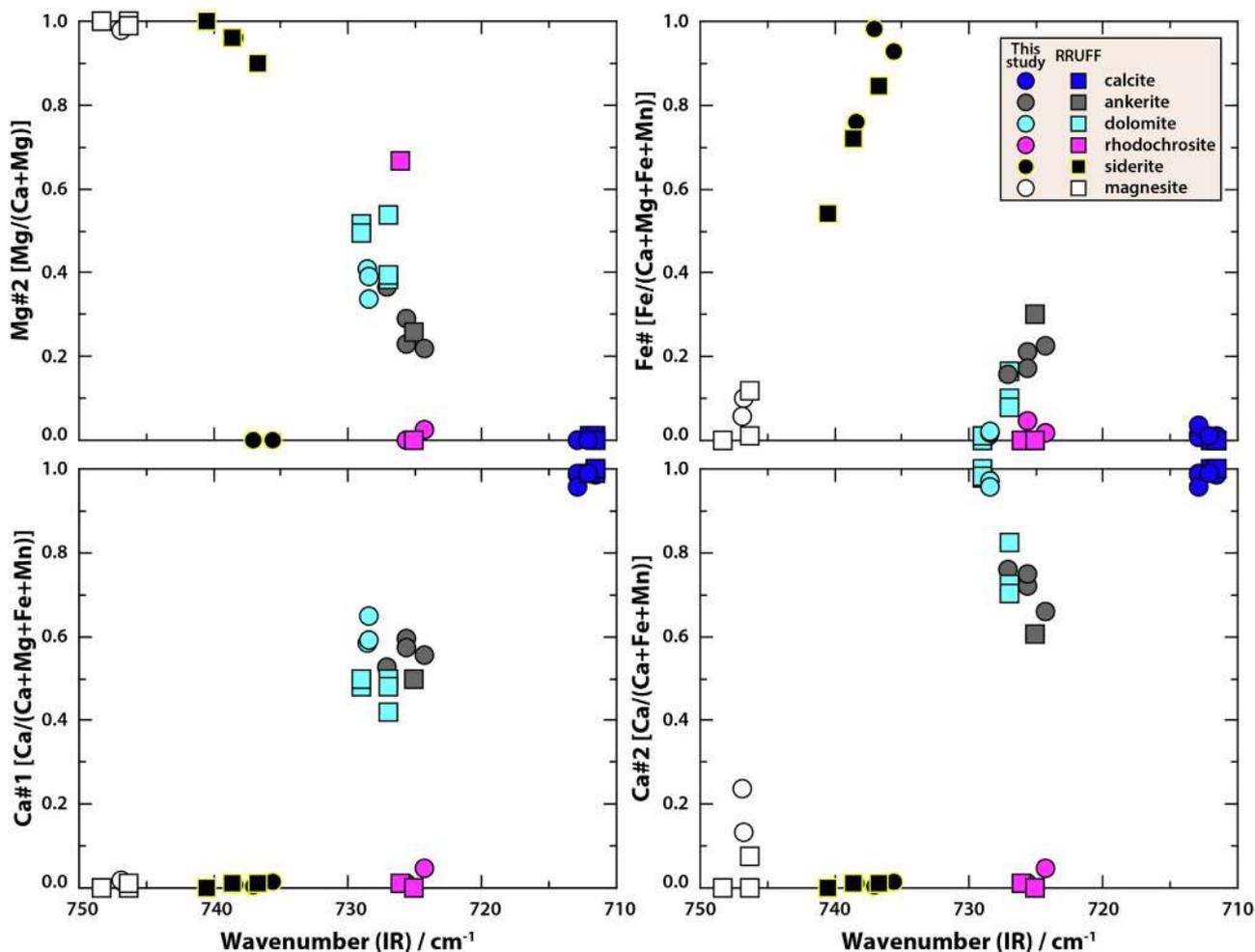


Fig. 6. Correlation between the positions of the band in the ν_4 mode and the different compositional ratios.

171 and 727 cm^{-1} to dolomite above 170 and 727 cm^{-1} from the Raman and infrared spectra, respectively. We thus confirm that the combination of Raman and infrared spectroscopies enables discrimination between all the carbonates, with some remaining overlap between Mn-Fe rich dolomites and Ca-Mg rich ankerites.

Fig. 8 shows the band positions from the Raman and infrared spectra and chemical composition (pXRF) in a 3D plot, making the identification of carbonates even easier by adding pXRF. The calcite samples (0.00–0.01 Mg#) are very well distinguished due to a very low Mg# and very low band positions in both Raman and infrared spectra (153–159 cm^{-1} and 712–713 cm^{-1} , respectively). The magnesite samples, the most Mg-rich carbonate (0.79–1.00 Mg#), exhibit the highest wavenumbers from 209 to 213 cm^{-1} in the Raman spectra and from 746 to 748 cm^{-1} in the infrared spectra. The Mg# of ankerite samples (0.11–0.18) corresponds to a spectral range of 165–171 cm^{-1} and 725–726 cm^{-1} in the Raman and infrared spectra, respectively. The dolomite samples have a strong band from 170 to 178 cm^{-1} in the Raman spectra and 727–729 cm^{-1} in the infrared spectra with 0.18–0.51 Mg#. The band of siderite samples is between 181 and 192 cm^{-1} in the Raman spectra and between 736 and 741 cm^{-1} within the infrared spectra with 0.00–0.42 Mg# and the rhodochrosite samples (0.00–0.04 Mg#) are identified with a band position at 183–184 cm^{-1} in the Raman spectra and 725–726 cm^{-1} in the infrared spectra.

4. Discussion

4.1. Divalent cation in the carbonate minerals

For the same carbonate structure, changes in the atomic constitution induce variations of chemical bond strengths and atomic masses, which have consequences on the vibration frequencies and thus on spectral band positions [5]. As Mg# increased, the band position in the Raman spectrum shifted from 150 to 215 cm^{-1} and from 710 to 750 cm^{-1} in the infrared spectrum

(Fig. 8). We noticed that the band positions are shifted to lower wavenumbers with respect to cation radius and atomic mass in both Raman and infrared spectra. Fisler et al. [10] revealed a positive correlation between the ionic radius of the divalent cation, i.e., Ca, Mg, Mn, Fe, Cd, Zn, Co, and Ni, and the calculated lattice energies in carbonate minerals. We, therefore, added an otavite (CdCO_3), smithsonite (ZnCO_3), and spherocobaltite (CoCO_3) sample from the RRUFF database to our data set to highlight the trend between peak position and ionic radius (Fig. 9A). Ionic radius and atomic mass were represented as mean values weighted by the cation composition ratio (i.e., Ca, Mg, Fe, and Mn). The peak positions of siderite and rhodochrosite in this study overlap in the Raman spectrum between 180 cm^{-1} and 185 cm^{-1} . This overlapping region associated with the lattice mode can be explained by the similar effective atomic mass of iron (55.85 AMU) and manganese (54.94 AMU), respectively (Fig. 9B). Infrared spectra also show a correlation between the band position in the ν_4 region and ionic radius (Fig. 10A). This is consistent with the finding showing that a decrease in the ionic radius induces an increase of the wavenumber [17]. Furthermore, the positions of the bands are slightly shifted as the masses of the divalent cations decrease from calcium to magnesium (Fig. 10B). Siderite and rhodochrosite have different band regions in the infrared spectrum but overlap in the Raman spectrum. This can be explained by the use of different vibration modes in the two techniques.

4.2. Mg:Fe ratio in ankerite-dolomite relationship

Mineral identification in a solid ankerite-dolomite solution is always a difficult and complicated challenge due to a continuous variation in terms of chemical composition with Mg, Fe, and Mn. The term dolomite is restricted to the ratio $\text{Mg:Fe} > 4$, while ankerite is defined by the ratio $\text{Mg:Fe} \leq 4:1$ [7]. Our ankerite samples, including the RRUFF database, have Mg:Fe lower than 4.5 and the dolomite samples have Mg:Fe ratio between 4.3 and 117.3 (Fig. 11). The ankerite and dolomite samples show that an increase in Mg:Fe ratio appears to be associated with a shift of the Raman

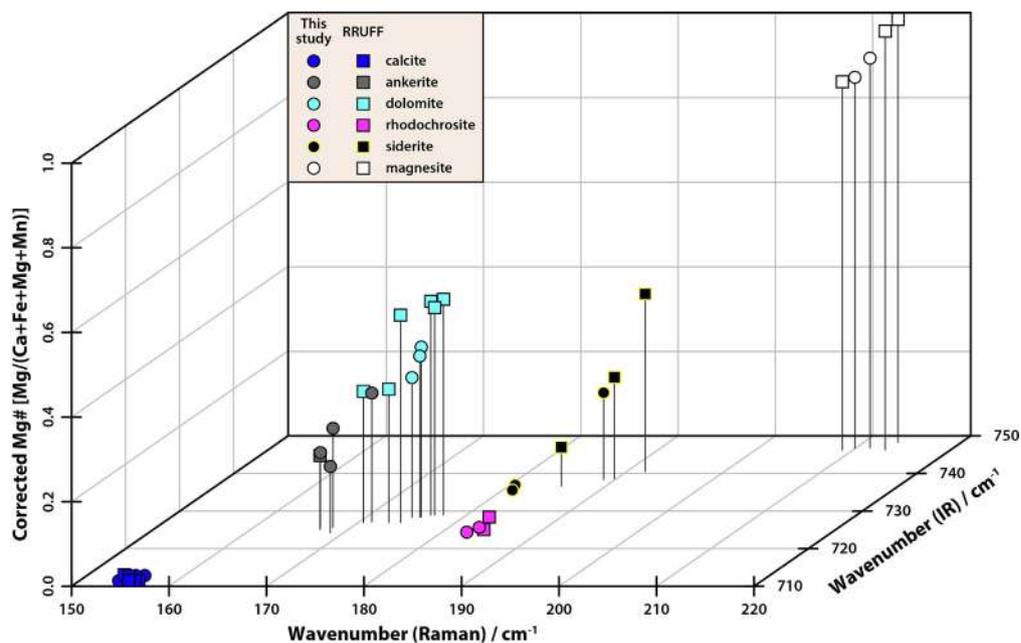


Fig. 8. 3D plot among the band positions in Raman and infrared spectra with Mg#.

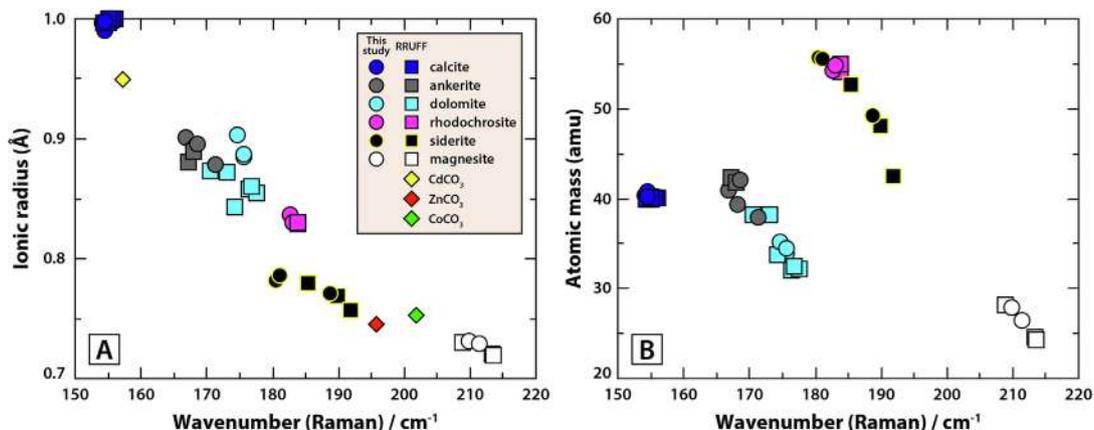


Fig. 9. Comparison between the ionic radius and atomic mass in the carbonate standards against Raman peak positions.

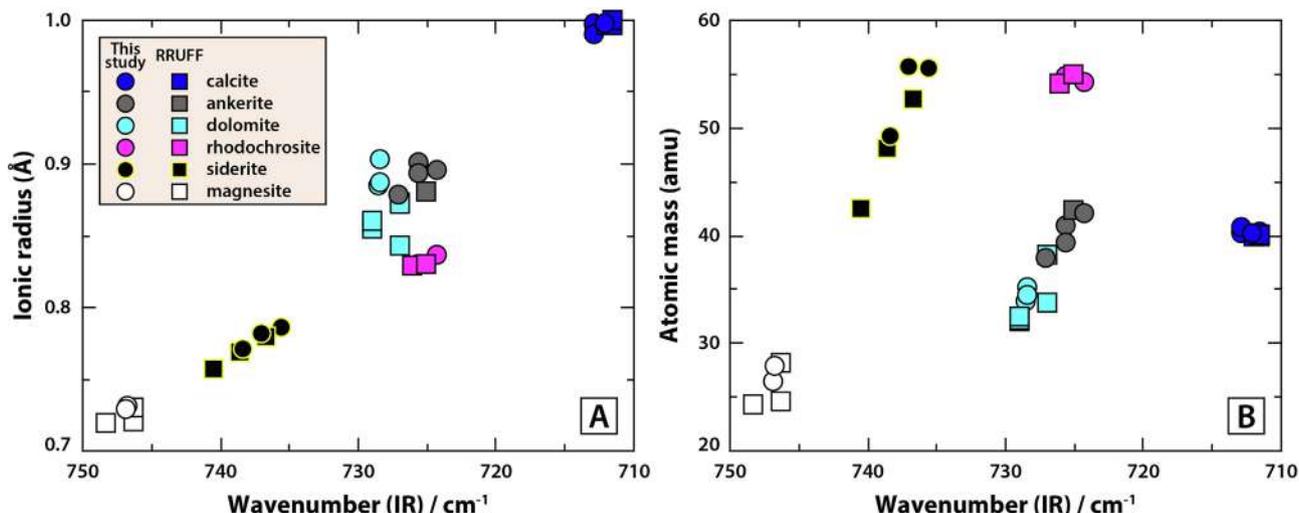


Fig. 10. Comparison between the ionic radius and atomic mass in the carbonate standards against infrared band positions.

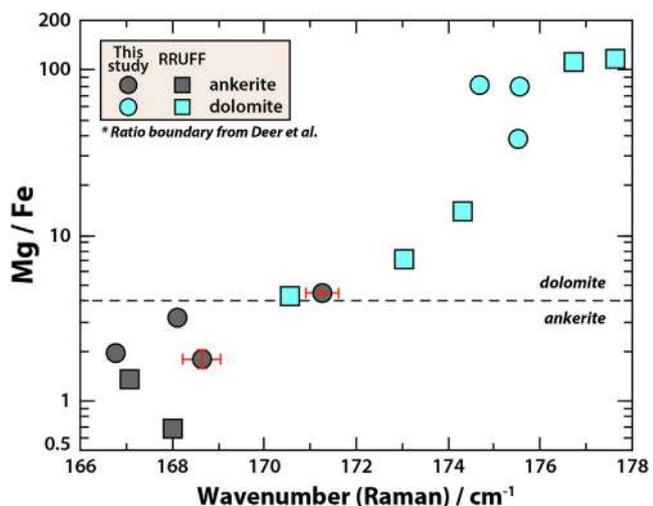


Fig. 11. Variation diagram showing Mg/Fe ratio against the Raman peak position in the ankerite and dolomite samples.

peak position to higher wavenumbers. The vertical demi error bars of two ankerite samples correspond to the uncertainty on the mean value of the atomic % for the magnesium and iron (Fig. 11). The propagation of uncertainty for the Mg:Fe ratio is defined in Eqs. (1),

$$\frac{\delta \frac{Mg}{Fe}}{\frac{Mg}{Fe}} = \sqrt{\left(\frac{\delta Mg}{Mg}\right)^2 + \left(\frac{\delta Fe}{Fe}\right)^2} \tag{1}$$

$$\delta Mg = \frac{\sigma Mg}{\sqrt{N}} \text{ and } \delta Fe = \frac{\sigma Fe}{\sqrt{N}}$$

where Mg and Fe are the values of the atomic percentage calculated from the weighted percentage provided by pXRF, and δMg and δFe the standard deviations of magnesium and iron atomic values divided by the square root of the number of measurements (5 times at the same point on each sample). The horizontal demi error bars indicate the standard deviation of peak position divided by the square root of the number of measurements (5 random locations on each sample). Most of the ankerite samples have a position at 166–169 cm^{-1} with Mg:Fe < 4 except for one sample at 171.3 cm^{-1} with Mg:Fe = 4.5 (Fig. 11). The dolomite sample with the lowest Mg:Fe shows a similar position to that

of the highest Mg:Fe ankerite at Mg:Fe = 4.3 and 170.5 cm^{-1} . Therefore, $170 - 172\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectrum can be interpreted as the value corresponding to the border or transition region between ankerite and dolomite.

4.3. Applicability of portable devices in the field

This study was carried out on the flat surface of pelletized samples composed of a single (i.e., monomineralic) mineral in order to unify sample conditions and represent the homogeneity of the

samples. However, mixed samples, including various particle sizes and diverse mineral groups, are more common in the field. Raman analysis can be performed without sample preparation. Solid samples have generally lower absolute intensity than pressed pellets and the signal-to-noise ratio can be affected by the surface condition. However, these factors are not critical for position determination (Fig. 12). Furthermore, Raman analysis also suffers from fluorescence effects, precluding the identification of some carbonates. That effect was often encountered in this study and lead to the exclusion of 2 samples from the study, siderite, and magnesite, respectively. ATR requires the extraction of a small piece of the sample. It is however much simpler to apply than XRD as no crushing and sieving of the $<100\text{ }\mu\text{m}$ are required. Both techniques can be applied to the same grains as the Raman beam is smaller than the grain to be analysed by ATR. Adding pXRF on the field would facilitate mineral recognition but the large beam size (8 mm) makes it difficult to apply to heterogeneous samples. Assuming that only two techniques are to be applied, the combination of i) Raman and pXRF or ii) Raman and IR analysis is the most appropriate to identify carbonate minerals. i) The Raman and pXRF combination can be applied directly to a rock or core sample and is capable of providing elemental and mineralogical information simultaneously. ii) Raman and IR analyses are effective in identifying minerals in mixed samples made up of the same carbonate group and also various mineral groups such as silicates and sulfates. Furthermore, Raman analysis would be the most effective to distinguish carbonate minerals if only one method in the three techniques was required on a limited basis. Unlike pXRF with the large beam size and IR analysis that cannot distinguish ankerite and dolomite relationship, Raman spectroscopy is able to discriminate between the other carbonate phases except for siderite and rhodochrosite, which are readily identified with the naked eye.

4.4. Principal Component analysis (PCA)

To investigate the chemometric capability of the discrimination of carbonate minerals, a Principal Component Analysis (PCA) which reduces the number of variables of the input spectra was applied (Fig. 13). PCA analysis was carried out by FactoMinR (Factor Analysis and Data Mining with R) package in R platform [26,31,35]. The spectral data for PCA consisted of the position of each band for Raman and infrared spectra, and the concentration of the four cations measured by pXRF. The two principal components (i.e.,

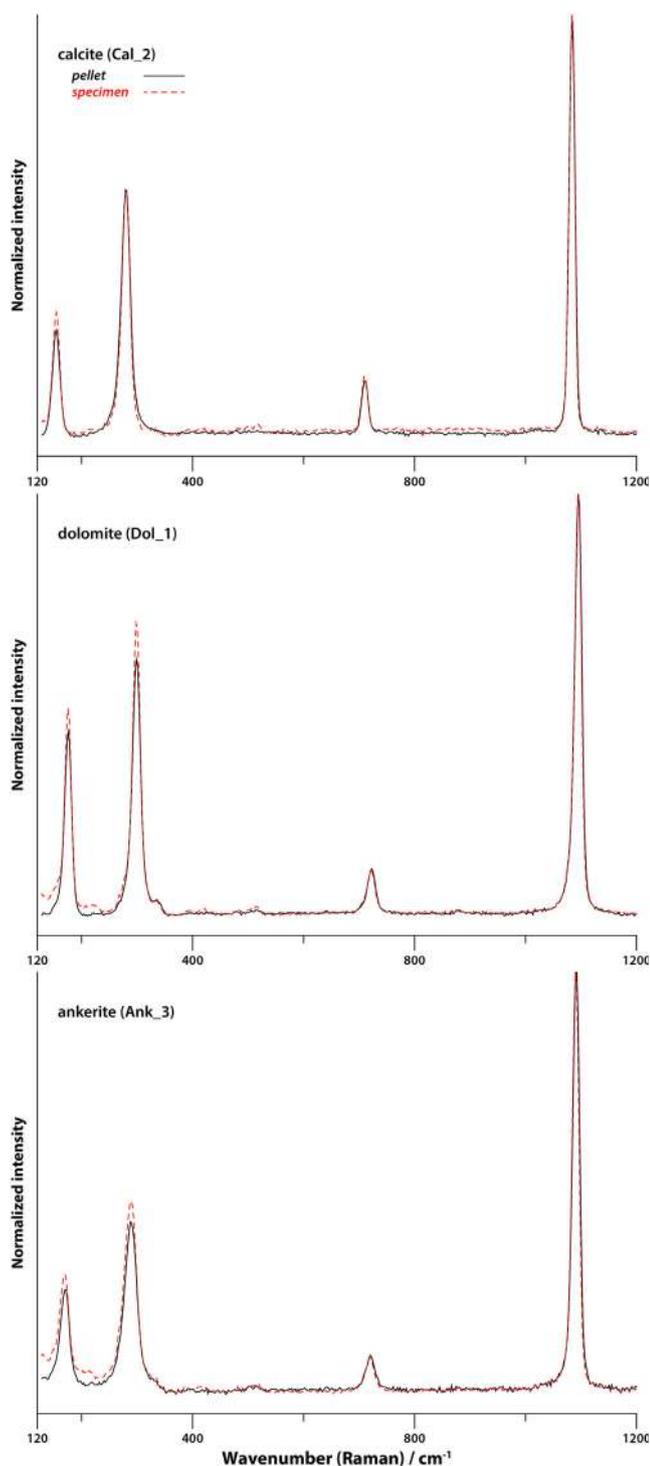


Fig. 12. Changes of Raman spectra from the surface condition on carbonate minerals.

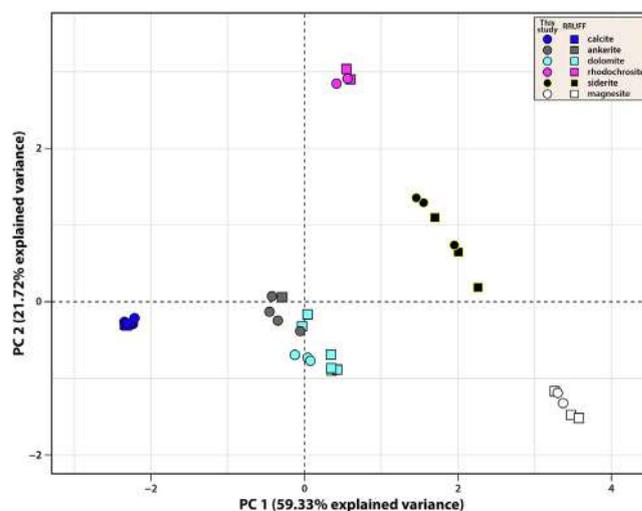


Fig. 13. PCA scores bi-plot using each band position from Raman and infrared spectra, and corrected concentration data of the four cations (Ca, Mg, Fe, and Mn) from pXRF.

Table 2
Coefficients of determination between primary variables and principal components.

	Raman	IR	Ca	Mg	Fe	Mn
	Position (cm ⁻¹)		Concentration (wt.%)			
PC1	0.96	0.98	0.86	0.57	0.17	0.01
PC2	0.00	0.01	0.13	0.34	0.10	0.72
PC3	0.03	0.00	0.00	0.08	0.73	0.26
PC4	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

PC1 and PC2) account for 81% of the variance, with 59.3% and 21.7%, respectively (Fig. 13). The PC 1/PC 2 score plot indicates a clear separation of the pure carbonate clusters from each other, except for the ankerite and dolomite that are close to each other and close to the origin in the PC 1/PC 2 field, meaning that neither of these variables is critical in distinguishing them. However, they remain separated by positive PC1 values for dolomite and negative PC1 values for ankerite. These analogous plots can be interpreted as a result of a similar composition that results in similar band positions between the ankerite-dolomite series. The siderite samples show a linear distribution on the score plot due to the variation in composition within the siderite group as described above. Table 2 shows that Raman, IR, and Ca are strongly correlated to PC1 (coefficient close to 1). Mn and Fe are highly correlated in PC2 and PC3 with both showing coefficients above 0.70. Thus, the PCA plot provides a well-classified graphical representation for the carbonate endmembers based on the combination of the three different spectral datasets.

5. Conclusions

This study aimed to compare chemical compositions with spectral properties using 20 samples of six natural carbonate minerals (calcite, ankerite, dolomite, siderite, rhodochrosite, and magnesite) in order to effectively identify the minerals from spectral differences. We clearly demonstrated a strong correlation between Mg# acquired from a portable XRF device and the band positions from both a portable Raman and a portable infrared spectrometer with an ATR module. The compositional variation is highly correlated to the spectral regions with respect to translational (T) lattice mode in the Raman spectra and symmetric bending vibration (ν_4) in the infrared spectra. Two different trends for the calcite-ankerite-dolomite-magnesite group and the siderite-magnesite group were identified by combining the chemical composition and the wavenumbers from Raman and IR spectra. Our detailed mineralogical and spectral study suggests that spectral analysis using portable tools is effectively applicable to the determination of carbonate minerals in the field. Most processing and plots in this study, including the PCA, can be automatized to accurately identify unknown samples against references using handheld devices. Another alternative to pXRF would be handheld Laser-induced breakdown spectroscopy (HH LIBS). While pXRF has limitations in measuring low-Mg carbonates, HH LIBS is able to analyse the elements that are lighter than Mg such as lithium, beryllium, and fluorine with a small laser spot size (100 μm) [11]. Finally, the continual shifts in Raman and ATR linked to the variation of the Ca-Mg-Fe-Mn ratio in the carbonate minerals suggest that a semi-quantitative analysis of carbonates by Raman or ATR is most probably feasible.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

This research is part of the NEXT project, supported by funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Grant Agreement No. 776804 – H2020-SC5-2017. We thank all the anonymous reviewers for their critical reviews and comments.

References

- [1] H.H. Adler, P.F. Kerr, *Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals*, *Am. Mineral.* 48 (1963) 839–853.
- [2] D. Bersani, P.P. Lottici, *Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry*, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 499–530, <https://doi.org/10.1002/jrs.4914>.
- [3] W.D. Bischoff, S.K. Sharma, F.T. MacKenzie, *Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study*, *Am. Mineral.* 70 (1985) 581–589.
- [4] M.E. Böttcher, P.-L. Gehlken, E. Usdowski, *Infrared spectroscopic investigations of the calcite-rhodochrosite and parts of the calcite-magnesite mineral series*, *Contr. Mineral. Petrol.* 109 (1992) 304–306, <https://doi.org/10.1007/BF00283320>.
- [5] E. Boulard, F. Guyot, G. Fiquet, *The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite-siderite solid solutions*, *Phys. Chem. Minerals* 39 (2012) 239–246, <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0479-3>.
- [6] K.E. Chave, *A solid solution between calcite and dolomite*, *J. Geol.* 60 (1952) 190–192, <https://doi.org/10.1086/625949>.
- [7] W.A. Deer, FRS, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013. <https://doi.org/10.1180/DHZ>.
- [8] J.V. Dubrawski, A.L. Channon, S.S.J. Warne, *Examination of the siderite-magnesite mineral series by Fourier transform infrared spectroscopy*, *Am. Mineral.* 74 (1989) 187–190.
- [9] W.J.B. Dufresne, C.J. Ruffledt, C.P. Marshall, *Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure*, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1999–2007, <https://doi.org/10.1002/jrs.5481>.
- [10] D.K. Fiesler, J.D. Gale, R.T. Cygan, *A shell model for the simulation of rhombohedral carbonate minerals and their point defects*, *Am. Mineral.* 85 (2000) 217–224, <https://doi.org/10.2138/am-2000-0121>.
- [11] Y. Foucaud, C. Fabre, B. Demeusy, I.V. Filippova, L.O. Filippov, *Optimisation of fast quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochim. Acta, Part B* 158 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.017> 105628.
- [12] S.J. Gaffey, *Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55 μm): applications in carbonate petrology*, *Geology* 13 (1985) 270–273, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1985\)13<270:RSITVA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1985)13<270:RSITVA>2.0.CO;2).
- [13] G. Gisbert, E. Losantos, J.M. Pons, J.C. Videira, F. Tornos, *Elvira: a new shale-hosted VMS deposit in the Iberian Pyrite Belt*, 2019.
- [14] D.L. Graf, *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1283–1316.
- [15] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 892–899, <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>.
- [16] R.S. Halford, *Motions of molecules in condensed systems: I. Selection rules, relative intensities, and orientation effects for Raman and infra-red spectra*, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 8–15, <https://doi.org/10.1063/1.1724065>.
- [17] H.A. Hans, F.K. Paul, *Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates*, *Am. Mineral.* 48 (1963) 124–137.
- [18] D.G. Henry, J.S. Watson, C.M. John, *Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool*, *Sed. Geol.* 347 (2017) 36–52, <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.07.003>.
- [19] C.K. Huang, P.F. Kerr, *Infrared study of the carbonate minerals*, *Am. Mineral.* 45 (1960) 311–324.
- [20] F. Izzo, C. Germinario, C. Grifa, A. Langella, M. Mercurio, *External reflectance FTIR dataset (4000–400 cm^{-1}) for the identification of relevant mineralogical phases forming Cultural Heritage materials*, *Infrared Phys. Technol.* 106 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103266> 103266.
- [21] J. Jehlička, A. Culka, F. Košek, *Obtaining Raman spectra of minerals and carbonaceous matter using a portable sequentially shifted excitation Raman*

- spectrometer – a few examples, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1583–1589, <https://doi.org/10.1002/jrs.5105>.
- [22] J. Jehlička, P. Vitek, H.G.M. Edwards, M. Heagraves, T. Čapoun, Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., Raman Spectrosc. Appl. Earth Sci. - Sensu Latu* 73 (2009) 410–419, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.09.004>.
- [23] D. Krishnamurti, The Raman spectrum of calcite and its interpretation, *Proc. Indian Acad. Sci.* 46 (1957) 183–202, <https://doi.org/10.1007/BF03045968>.
- [24] T. Laetsch, R. Downs, Software for identification and refinement of cell parameters from powder diffraction data of minerals using the RUFF Project and american mineralogist crystal structure databases, Abstracts from the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association 23–28, 2006.
- [25] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, The power of databases: the RRUFF project, in: T. Armbruster, R.M. Danisi (Eds.), Highlights in mineralogical crystallography, W. De Gruyter, Berlin, Germany 1, 2015, p. 30.
- [26] S. Lê, J. Josse, F. Husson, FactoMineR: an R package for multivariate analysis, *J. Stat. Softw.* 25 (2008) 1–18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>.
- [27] P. Makreski, G. Jovanovski, *MINERALS FROM MACEDONIA* 9, 2003.
- [28] J. Perrin, D. Vielzeuf, D. Laporte, A. Ricolleau, G.R. Rossman, N. Floquet, Raman characterization of synthetic magnesian calcites, *Am. Mineral.* 101 (2016) 2525–2538, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5714>.
- [29] F. Pirajno, Metalliferous sediments and sedimentary rock-hosted stratiform and/or stratabound hydrothermal mineral systems, in: F. Pirajno (Ed.), *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 2009, pp. 727–883, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7_8.
- [30] S. Pontual, GMEC spectral analysis guides for mineral exploration, 2008.
- [31] Rf. R Core Team, R: A language and environment for statistical computing. R foundation for statistical computing Vienna, Austria, 2013.
- [32] J.R. Ridley, *Ore Deposit Geology*, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139135528>.
- [33] N. Rividi, M. van Zuilen, P. Philippot, B. Menez, G. Godard, E. Poidatz, Calibration of carbonate composition using micro-Raman analysis: application to planetary surface exploration, *Astrobiology* 10 (2010) 293–309.
- [34] H.N. Rutt, J.H. Nicola, Raman spectra of carbonates of calcite structure, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 4522–4528, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/24/015>.
- [35] Rs. Team, RStudio: integrated development for R. RStudio, Inc., Boston, MA, 2015, URL <http://www.rstudio.com> 42, 14.
- [36] J. Velasco-Acebes, F. Tornos, A.T. Kidane, M. Wiedenbeck, F. Velasco, A. Delgado, Isotope geochemistry tracks the maturation of submarine massive sulfide mounds (Iberian Pyrite Belt), *Miner. Deposita* 54 (2019) 913–934, <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0853-x>.
- [37] P. Vitek, J. Jehlička, H.G.M. Edwards, Practical considerations for the field application of miniaturized portable Raman instrumentation for the identification of minerals, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 767–778, <https://doi.org/10.1366/12-06774>.
- [38] W.B. White, 1974. The Carbonate Minerals, in: V.C. Farmer (Ed.), *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, pp. 227–284. <https://doi.org/10.1180/mono-4.12>.
- [39] R.C. Wiens, S. Maurice, S.H. Robinson, A.E. Nelson, P. Cais, P. Bernardi, R.T. Newell, S. Clegg, S.K. Sharma, S. Storms, J. Deming, D. Beckman, A.M. Ollila, O. Gasnault, R.B. Anderson, Y. André, S. Michael Angel, G. Arana, E. Auden, P. Beck, J. Becker, K. Benzerara, S. Bernard, O. Beyssac, L. Borges, B. Bousquet, K. Boyd, M. Caffrey, J. Carlson, K. Castro, J. Celis, B. Chide, K. Clark, E. Cloutis, E.C. Cordoba, A. Cousin, M. Dale, L. Deflores, D. Delapp, M. Deleuze, M. Dirmyer, C. Donny, G. Dromart, M. George Duran, M. Egan, J. Ervin, C. Fabre, A. Fau, W. Fischer, O. Forni, T. Fouchet, R. Fresquez, J. Frydenvang, D. Gasway, I. Gontijo, J. Grotzinger, X. Jacob, S. Jacquino, J.R. Johnson, R.A. Klisiewicz, J. Lake, N. Lanza, J. Laserna, J. Lasue, S. Le Mouélic, C. Legett, R. Leveille, E. Lewin, G. Lopez-Reyes, R. Lorenz, E. Lorigny, S.P. Love, B. Lucero, J.M. Madariaga, M. Madsen, S. Madsen, N. Mangold, J.A. Manrique, J.P. Martinez, J. Martinez-Frias, K.P. McCabe, T.H. McConnochie, J.M. McGlown, S.M. McLennan, N. Melikechi, P.-Y. Meslin, J.M. Michel, D. Mimoun, A. Misra, G. Montagnac, F. Montmessin, V. Mousset, N. Murdoch, H. Newsom, L.A. Ott, Z.R. Ousnamer, L. Pares, Y. Parot, R. Pawluczyk, C. Glen Peterson, P. Pilleri, P. Pinet, G. Pont, F. Poulet, C. Provost, B. Quertier, H. Quinn, W. Rapin, J.-M. Reess, A.H. Regan, A.L. Reyes-Newell, P.J. Romano, C. Royer, F. Rull, B. Sandoval, J.H. Sarrao, V. Sautter, M.J. Schoppers, S. Schröder, D. Seitz, T. Shepherd, P. Sobron, B. Dubois, V. Sridhar, M.J. Toplis, I. Torre-Fdez, I.A. Trettel, M. Underwood, A. Valdez, J. Valdez, D. Venhaus, P. Willis, The SuperCam instrument suite on the NASA Mars 2020 rover: body unit and combined system tests, *Space Sci. Rev.* 217 (2020) 4, <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>.

1 **Detection of minor compounds in complex mineral samples from** 2 **millions of spectra: a new data analysis strategy in LIBS imaging**

3 Alessandro Nardecchia[†], Cécile Fabre[‡], Jean Cauzid[‡], Frédéric Pelascini[§], Vincent Motto-Ros^{‡*} and
4 Ludovic Duponchel^{†*}

5 [†] Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIRE – Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la
6 Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France.

7 [‡] Université de Lorraine, Laboratoire GeoRessources, UMR CNRS 7359, France.

8 [§] Cetim Grand Est, Illkirch-Graffenstaden, France.

9 [‡] Institut Lumière Matière, UMR 5306, Université Lyon 1 - CNRS, Université de Lyon 69622 Vil-
10 leurbanne, France.

11

12 **Corresponding Authors**

13 * ludovic.duponchel@univ-lille.fr and vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr

14 **Keywords :** Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Big data, Hyperspectral imaging,
15 Clustering.

16

17 **ABSTRACT:** Today, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) imaging is in full change.
18 Indeed, always more stable instrumentations are developed, which significantly increases the signal
19 quality and naturally the analytical potential of the technique for the characterization of complex and
20 heterogeneous samples at the micro-scale level. Obviously, other intrinsic features such as a limit of
21 detection in the order of ppm, a high field of view and high acquisition rate make it one of the most
22 complete chemical imaging techniques to date. It is thus possible in these conditions to acquire sev-
23 eral million spectra from one single sample in just hours. Managing big data in LIBS imaging is the
24 challenge ahead. In this paper, we put forward a new spectral analysis strategy, called embedded k-

25 means clustering, for simultaneous detection of major and minor compounds and the generation of
26 associated localization maps. A complex rock section with different phases and traces will be ex-
27 plored to demonstrate the value of this approach.

28 **INTRODUCTION**

29 Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) imaging is actually becoming an essential
30 tool to characterize complex samples in many scientific domains [1–5]. In this spectroscopic tech-
31 nique, a pulse laser beam focused on the sample surface generates a plasma from a small amount of
32 vaporized material. Due to the electronic relaxation of excited atoms and ions, an emission spectrum
33 characteristic of the elemental composition of the sample can be acquired using an optical spectrom-
34 eter. In LIBS imaging experiments, the sample surface is explored in a raster scanning mode (i.e.
35 acquisition of one spectrum for each spatial position of a predefined grid) covering the region of
36 interest. An elemental image can then be generated from the acquired data set using a simple signal
37 integration of a given emission line. The richness of this imaging approach lies in its many ad-
38 vantages that cannot be observed simultaneously in any other spectroscopic technique. Indeed, LIBS
39 imaging has multi-elemental capabilities, a high acquisition rate (≥ 100 spectra/s), full compatibility
40 with optical microscopy and ease of use on samples without almost any size restriction (up to several
41 tens of cm^2), all under atmospheric conditions. On top of that, this technique has a high field of view
42 and a spatial resolution around $10\ \mu\text{m}$ coupled with a limit of detection in the order of weight ppm. It
43 is thus very convenient to explore a sample at the micronic scale by acquiring several million spectra
44 in just hours.

45 Concerning data analysis in LIBS, we see today big differences between the two frameworks
46 of bulk analysis and imaging. Indeed, researchers have quickly learned that multivariate data analy-
47 sis could bring valuable tools for qualitative and quantitative explorations of samples at the bulk
48 level, for instance by developing regression or classification models [6–10]. At the imaging level,
49 there is a relatively limited number of papers dealing with the use of multivariate data analysis in the
50 LIBS community. Indeed, elemental images are, in general, generated from single emission wave-

51 lengths, even though the whole spectral domain could be used. The application of chemometric ap-
52 proaches to imaging data sets is in fact more complex, both from a conceptual and practical point of
53 view. Although a large part of the LIBS community is increasingly sensitive to the use of chemomet-
54 ric tools, understanding the concept of hyperspectral imaging, finding appropriate tools for data ex-
55 ploration, and finally interpreting their outputs represent a big task for non-expert researchers. In
56 addition, it is clear that managing millions of spectra increases the difficulty of this task even if they
57 know the great potential of chemometrics. This is not just about the availability of computational
58 resources, but also, the development of new data exploration tools able to manage such big data
59 structures.

60 In this paper, the idea is obviously not to systematically apply a well-known unsupervised
61 classification method to a LIBS imaging data set. Indeed, it would be totally inefficient in detecting
62 minor compounds because most chemometric algorithms exploit explained variances. As a conse-
63 quence, we will introduce a new data processing strategy, that we call embedded k-means clustering,
64 in order to detect and localize simultaneously major and minor compounds in a complex mineral
65 sample from a data set of more than 2 million spectra.

66 **EXPERIMENTAL SECTION**

67

68 **Sample description and preparation**

69 In order to demonstrate the potential of our strategy of spectroscopic exploration, we have se-
70 lected a complex mineral sample from the polymetallic W–Au–Pb–Zn–Ag (Sb–Ba) district of
71 Tighza (Central Morocco). More specifically, it is related to the Sidi Ahmed hydrothermal event
72 [11]. This district has been mined for centuries for Pb and Ag, Pb–Zn–Ag mineralization being
73 formed of sulfides in gangues of carbonates. Naturally, we can expect the simultaneous presence of
74 major and minor compounds but also traces in such mineralization [3]. The size of the selected rock
75 section is approximately 3.2 cm x 1.6 cm and 1 cm thick. Prior to LIBS analysis, the surface of the
76 sample has been finely polished using polisher as it is usually done in other techniques such as
77 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) .

78 **Experimental setup and spectral data acquisition**

79 The LIBS instrumental setup used in this work is based on a homemade optical microscope
80 and a Nd:YAG laser (Centurion GRM, Quantel by Lumibird) with an 8 ns pulse duration operating
81 at 100 Hz. The laser beam is focused on the sample surface using a 15x magnification objective
82 (LMM-15X-P01, Thorlabs). The rock section is placed on a three axes XYZ motorized stage in order
83 to move precisely the sample during the mapping experiment. Atomic force microscopy (AFM) has
84 been used in order to check that the crater size after ablation was smaller than the distance between
85 two consecutives acquisition positions on the sample which is 15 μm . An autofocus system is also
86 used during the analysis in order to keep the objective-to-sample distance from changing. Thus, we
87 always have the same distance between the objective and the plasma emission regardless of the sam-
88 ple flatness. Every spectra in the data set have been acquired from single laser pulses at each spatial
89 position of the sample. The plasma emission has been collected by a quartz lens and focused onto the
90 entrance of a round-to-linear fiber bundle (19 fibers with a 200- μm core diameter) connected to a
91 Czerny-Turner spectrometer (Shamrock 500, Andor Technology). This spectrometer is equipped
92 with a 600 l/mm grating blazed at 300 nm and an intensified charge-coupled device (ICCD) camera
93 (iStar, Andor Technology). The camera is synchronized with the Q-switch of the laser, and spectra
94 are acquired with a delay of 500 ns and a gate of 3000 μs , in full vertical binning mode. Moreover, a
95 servo control loop based on a power meter and a computer-controlled attenuator (ATT1064, Quan-
96 tum Composers) is used to control the laser power. A homemade software, developed under Lab-
97 VIEW® environment, has allowed the automation of scanning sequence as well as the spectral ac-
98 quisition. All measurements have been performed at room temperature under ambient pressure con-
99 ditions.

100 The hyperspectral LIBS data set has been acquired considering a 15 μm spatial resolution
101 and a 0.15 nm spectral resolution. The 251.38 - 339.99 nm spectral domain (2048 spectral channels)
102 has been selected to cover the main emission lines of all elements of interest. In these conditions, we
103 have obtained a data cube of size 2100 pixels x 1090 pixels x 2048 wavelengths (i.e. 2.289.000 ac-
104 quired spectra for a 515 mm^2 field of view). The total acquisition time was approximately six hours,

105 which is finally not so long regarding the richness of the chemical information. It is then easy to un-
106 derstand that a specific data analysis strategy must be implemented if we really want to extract in-
107 formation about major and minor compounds from such a big data set.

108 **Multivariate data exploration**

109 In this work, the main idea is to propose a method able to explore megapixel LIBS data set
110 without prior knowledge about the sample composition and to highlight simultaneously the presence
111 of major, minor compounds, and even traces. In the multivariate data analysis framework, this task
112 corresponds to the development of an unsupervised classification model. In other words, such tech-
113 niques try to find natural groupings of spectra in the considered data set, which will represent differ-
114 ent chemical compounds. Even if the chemometric community has developed different tools for un-
115 supervised classification of spectra, we can say without hesitation that the well-known k-means [12]
116 clustering (KM) is certainly the most popular one. Indeed, behind the apparent simplicity of this
117 method, it has been proved effective for many different kinds of data sets and spectroscopies. To the
118 best of our knowledge, as this algorithm has never been used in the framework of LIBS imaging, a
119 short description of the algorithm is provided below. Like any other chemometric method, a spec-
120 trum is considered as a point (denoted \mathbf{x}_i) in a multidimensional space. Let $X = \{\mathbf{x}_i, i = 1, \dots, n\}$ be a
121 dataset composed of n points (i.e. spectra) with $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^w$, w being the number of spectral variables in
122 a spectrum. For illustrative purposes, let's consider a small LIBS imaging data set. This data cube of
123 size 5 pixels x 5 pixels x 2 wavelengths consists of 25 pseudo-spectra. Figure 1a illustrates the suc-
124 cessive steps of the k-means algorithm applied to this toy example. In a first step, k initial points
125 called centroids (in this example $k=3$) are randomly generated within the data domain (shown in col-
126 or in figure 1a). In the second step, one calculate distances between all points of the data set and the
127 generated centroids. In fact, the distance is used as a measure of similarity between spectra. In this
128 work, the cosine distance has been preferred to the Euclidean one, the latter being sensitive to global
129 intensity changes in spectra. However if the Euclidean distance had been selected, then it would
130 have been necessary to use a signal normalization commonly used in the LIBS community. The co-

131 sine distance $d_{i,j}$ between spectra \mathbf{x}_i and \mathbf{x}_j is given in equation 1 considering a point as a vector in a
132 multidimensional space:

$$133 \quad d_{i,j} = 1 - \frac{\vec{x}_i \cdot \vec{x}_j}{\|\vec{x}_i\| \cdot \|\vec{x}_j\|}$$

134 (1)

135 As we can see, this distance corrects for global intensity variations by dividing each spectrum i and j
136 by its norm. Given all the distances, each point (i.e. spectrum) is associated with the nearest centroid
137 and now belongs to one of the k classes. In a third step, the mean spectrum of each class is calculated
138 and will represent the k new centroids. In the fourth step, spectra in the data set are again unassigned.
139 Then steps 1–3 are repeated in a loop in order to refine the position of the k centroids. Calculations
140 are stopped when convergence is observed, i.e. when no further changes are observed in the spectra
141 class memberships. In the last step, the knowledge of the class membership of each spectrum and its
142 localization in the pixel space allow us to generate a clustering map using a color-coding. At the
143 same time, the centroid corresponding to each class is a spectrum used for chemical interpretation.

144 Behind the simplicity and ease of use of KM, there is an important issue which we have to
145 address, namely, how to select the optimal number of clusters or classes. Unfortunately far too often
146 in the literature, authors select with *a priori* this value of k , which is definitely the ultimate negative
147 choice. Indeed, no one can know the whole chemical complexity of the considered sample. In gen-
148 eral, the most reasonable way is to use a criteria called index in order to automatically choose this
149 value. This index is a mathematical function that measures the quality of a partition. The idea is then
150 to perform a KM clustering for different values of k ($2 \leq k \leq k_{max}$) and to calculate this index for each
151 partition. The highest index value indicates the optimal number of clusters for the considered data
152 set. One of the best index in the literature is PBM (Pakhira–Bandyopadhyay–Maulik) [13]. It is de-
153 fined as the square ratio between the largest normalized inter-cluster distance ER and the normalized
154 sum of intra-cluster distances RA:

$$155 \quad PBM(k) = \left(\frac{ER}{RA}\right)^2 \quad (2)$$

156 with $ER = \frac{\max_{l,m=1,\dots,k} \|c_l - c_m\|}{k}$, $RA = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} \|x_{i(j)} - c_i\|}{\sum_{i=1}^n \|x_i - \bar{x}\|}$, c_i the centroid of the i^{th} cluster ($i=1\dots k$),
157 $x_{i(j)}$ the j^{th} spectrum of the cluster i , n_i the total number of spectra in the cluster i , and \bar{x} the mean
158 point of the considered dataset. The PBM index will be used in this work in order to select the opti-
159 mal number of clusters.

160 We could obviously explore directly the proposed data set with KM in these conditions, but
161 we should not lose sight of our main goal, which is the simultaneous detection of major and minor
162 compounds. Indeed, this inquiry about the intrinsic data structure is very important because KM al-
163 gorithm (and most of the clustering methods) can fall into a trap under two specific conditions (fig-
164 ure 1b). The first problematic situation is observed when classes in the data set are unbalanced, that
165 is to say when a big difference in the number of spectra between classes is observed. This is precise-
166 ly the case for major and minor chemical compounds present in an imaging data set. As a conse-
167 quence, small populations of spectra would not be detected and wrongly associated with the nearest
168 big clusters. The second problematic situation arises when subpopulations of spectra are observed in
169 a given cluster. In this case, only a global cluster is generated and small spectroscopic details are lost
170 during this exploration. To address these issues, we have developed a new strategy, which we call
171 embedded k-means clustering (EKM). We were inspired by the way our brain works when we are
172 looking at a picture. We first extract the main features of the image (i.e. the main classes of objects)
173 and, then, we extract details about sub-zones of it. Thus, in the EKM strategy, a first k-means clus-
174 tering will be applied to the whole data set and the second round of clusterings will be applied to
175 each previously calculated cluster (figure 1c). Obviously, the PBM index will be used at each step of
176 the way.

177 All calculations in this work have been performed under the Matlab 2016b environment (The
178 Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts) using homemade codes.

179 **RESULTS AND DISCUSSION**

180 To better understand the strengths of our data analysis strategy, it is essential to open this sec-
181 tion with the exploration of the considered imaging data set using the state-of-the-art method to gen-

182 erate chemical maps [4,14]. First, a single emission line is selected for an element of interest. Then a
183 baseline correction is applied on every single spectrum of the data set in order to extract correspond-
184 ing net intensities at the given wavelength. Lastly, color-coding is used in order to generate a colored
185 elemental map from these extracted values, the intensity of the chosen color being correlated with
186 abundance. Of course, this procedure can be successively repeated for all elements of interest in the
187 sample, with the possibility to observe them simultaneously in overlay mode on the same image.
188 Nevertheless, despite this operational simplicity, this traditional method imposes two constraints
189 which should be considered for the generation of unbiased chemical maps. First, each selected emis-
190 sion line should be the strongest one in the spectral domain for each element. But what is more im-
191 portant, a selected emission line should not present potential interferences with other lines. Due to
192 the natural complexity of the samples we usually explore, we quickly see that it is a strong hypothe-
193 sis, which, for each element of interest, could be difficult to hold in relation to the very high number
194 of lines in a spectrum. Figure 2 illustrates the use of this conventional approach to the rock section.
195 More specifically, figure 2a shows the mean spectrum calculated from all spectra of the imaging data
196 set. From this spectrum, it is always simple and fast to identify major elements by matching the ob-
197 served emission lines with an atomic spectra database. Thus it is easy to see, without being exhaus-
198 tive, the presence of different elements such as Pb, Ag, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, and Si. Figure 2b pre-
199 sents the global intensity image of the sample generated from the integration of the emission signal
200 for each pixel on the whole spectral domain. Of course, we are losing elemental information with
201 this observation but different zones of the samples can nevertheless be highlighted in this image. It is
202 even possible to observe different levels of homogeneity, textures, and sub-structures on the sample.
203 By contrast, figures 2c and 2d give elemental images generated with the conventional approach us-
204 ing single integrations described above. At first glance, we notice that many elements are localized
205 in specific areas. Although it is possible to observe the colocalization of element pairs such as Ag/Pb,
206 Si/Al, Si/Ti, and Zn/Cu for example, finding a correlation between all elements in this data set is a
207 hard task. Yet, we have to remember that such correlations should allow a trace-back to molecular
208 information i.e. mineral phases in this particular case. A further point concerns the detection of po-

209 tential anti-correlation between elements, which is especially difficult to achieve by just comparing
210 elemental images. It is indeed very interesting to know if a specific element is present in a zone
211 when another one is systematically absent or has a low concentration, and vice versa. In conclusion
212 of this section, while the usual procedure allows us to generate consistent elemental images most of
213 the time, we can clearly see that we are still not harnessing all the information contained in the data
214 set, minor compounds and minor phases not being particularly highlighted.

215 In this new section, the idea is to apply the strategy of embedded k-means clustering on the
216 considered data set and assess its interest for the simultaneous detection of major and minors com-
217 pounds. As explained previously, the initial step of this approach consists of the application of a first
218 k-mean clustering on the whole data set (i.e. all spectra). Figure 3a shows the evolution of the PBM
219 index according to the number of cluster k used in this first partitioning of pixels. Here it can be seen
220 clearly that an optimal number of five clusters has to be considered. Using this consideration as a
221 starting point, figure 3b provides a classification map from which we can observe the localization of
222 the five compounds. The percentage of pixels in a class for the total number of pixels in the data set
223 is also given. We can see, therefore, that classes 1,4 and 5 correspond to major compounds with
224 37%, 27% and 23% of pixels respectively. Nevertheless, at this point, we cannot say that classes 2
225 and 3 correspond to minor compounds with 3% and 10% of pixels respectively. In fact, they are only
226 somewhat less present. As regards the dispersion of compounds in the sample, classes 1 et 2 are
227 strictly observed in well-delimited and continuous areas. It is almost the case for class 5, which is
228 nevertheless also located around the area of class 1. More heterogeneous distributions are observed
229 for classes 3 and 4. Figure 3c gives the corresponding spectra of the centroids for each class. These
230 representative spectra are naturally used for chemical interpretation. Despite the fact that LIBS spec-
231 troscopy is an elemental one, the use of the whole spectral domain and some prior knowledge about
232 the genesis of rocks allow us to identify potential mineral phases. Thus, class 1 is associated with
233 galena (PbS) with traces of copper, silver, antimony, and tin. The mineral phase corresponding to
234 class 2 is calcite (CaCO_3) with traces of manganese, magnesium, silicon, and aluminum. Class 3 is
235 linked to quartz (SiO_2) with traces of magnesium, aluminum, calcium, titanium and iron. The next

236 mineral phase with class 4, is potentially an aluminosilicate ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) or kinds of clays with
237 traces of magnesium, calcium, iron, manganese and titanium. Finally, class 5 is associated with an-
238 kerite ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) with traces of titanium.

239 To go deeper into the exploration of previous mineral phases, we shall apply the second step
240 of the embedded k-means strategy. Therefore, for each class, a new k-means clustering is applied
241 only to associated spectra. In other words, five k-means clustering are calculated in parallel consid-
242 ering the five different sub-populations of spectra contained in the five classes. Obviously, the PBM
243 index is used again to optimize the number of clusters of each k-means clustering. The five graphs
244 representing the evolution of the PBM index according to the number of clusters k are supplied in
245 the supplementary material (Figure S1). We then discover that all mineral phases exhibit sub-
246 populations of spectra. The galena (class 1) contains 3 sub-classes of compounds, the calcite (class
247 2) has 4, the quartz (class 3) has 5, the aluminosilicate phase (class 4) has 3 and ankerite (class 5)
248 has 6. Figure 4 gives classification maps for each phase and corresponding spectra of sub-classes.
249 For galena, classes 1.1 and 1.3 (in blue and red respectively) are the two major compounds of the
250 galena phase with 64% and 26% of pixels respectively. These two sub-classes exhibit different ratios
251 of elements such as Cu, Sb, Ag, and Sn. In this case, it is difficult to see any particular geographic
252 locations of the two. Class 1.2 (in yellow) constitutes the minor compound of the phase with 10% of
253 pixels for the total number of pixels in class 1. It takes the form of fine veins containing the highest
254 concentrations of Cu, Fe and Al compared to the two other sub-classes. For the calcite phase, classes
255 2.4 and 2.1 (respectively in blue and red) are the most abundant with 50% and 30% of pixels respec-
256 tively. They are distributed rather homogeneously and are very close in terms of element concentra-
257 tions except for Y and La. They form the purest calcites, Ca and Mn being their major elements. The
258 situation is very different for classes 2.3 and 2.2 (respectively in yellow and green), which are con-
259 centrated in small areas mainly at the borders of class 2. These minor compounds correspond to 14%
260 and 6% of pixels respectively. It is also remarkable that class 2.2 has the highest concentration of
261 Mg, Si, Fe, and Mn. Moreover, very small contributions of Y and La are now particularly detected in
262 the class 2.3, while being almost totally indetectable from the raw data set. The quartz phase is

263 slightly more complex with 5 sub-classes. However, a more balanced split can be observed between
264 the percentage of pixels of sub-classes. Classes 3.1 and 3.4 (respectively in red and blue) are the
265 most abundant. They are regularly distributed over a trapezoidal area such as class 3.3 (in yellow).
266 For its part, class 3.5 (in grey) is spread all over the class 3 area mostly in the form of tiny clusters.
267 This quartz is really particular because it has by far the highest concentration of Mg, Ca, Fe, Al, and
268 Ti. Class 3.2 (in green) is a minor compound with 9% of pixels. It is mainly observed along a vein
269 through the trapezoidal area. It contains less Si than the classes 3.1, 3.2, 3.3 and 3.4 but more Mg,
270 Ca, Fe, Al, and Ti. The aluminosilicate phase seems less complex with 3 sub-classes. However, from
271 a spectroscopic point of view, they are well-contrasted. Class 4.3 (in red) is the major compound
272 with 71% of pixels, followed by class 4.1 (in blue) with 25%. They are both spread all over the class
273 4 area. They show high concentrations of Si, Mg, Fe, and Al but also different ratios between them.
274 Class 4.2 (in yellow) is the minor compound of this phase with only 4% of pixels. It is spread all
275 over the area in the form of small clusters. At the same time, it has by far the highest Ti concentra-
276 tion and the lowest concentrations for all other elements. The fifth and last phase i.e. ankerite is cer-
277 tainly the most complex case with six sub-classes and the most contrasted element concentrations.
278 Classes 5.4 (in blue), 5.1 (in green) and 5.5 (in pink) are the most abundant with 34%, 33%, and
279 21% of pixels respectively. They are distributed rather homogeneously with rather high concentra-
280 tions of Mg, Ca, and Fe. The last three sub-classes are minor compounds. Class 5.6 (in grey) with
281 7% of pixels is mainly located at the border of the rock section. It has medium concentrations of Ca
282 and Si, a medium one for Mg and contains neither Fe nor Zn. Class 5.3 (in yellow) with 4% of pixels
283 is only located on one side of the area defined by classes 5.1, 5.4, and 5.5. It has also concentrations
284 of Fe, Mg, Ca and Si comparable to those three previous classes. However, small variations of con-
285 centration ratios are observed between them. For its part, class 5.2 (in red) is the less abundant com-
286 pound with 0.2% of pixels. It is presented in the form of a single cluster. It is the only compound
287 containing Zn and a small concentration of Fe. The other elements are absent. Readers interested in a
288 global representation of the 21 sub-classes in overlay mode should refer to figure S2 in the supple-
289 mentary material. As we have just seen, our strategy allows us to deeply explore LIBS data sets of

290 complex samples providing simultaneously the localization and the identification of major and minor
291 compounds. Class 5.2 is certainly the perfect example of the potential of this approach because it
292 corresponds to the detection of only 730 specific spectra of a given compound over the 2.289.000
293 present in the considered data set. In a natural way, the PBM index was also used on each cluster of
294 the second levels of clustering demonstrating that there was no more possible discrimination at this
295 level thus ending the exploration of this megapixel LIBS imaging data set.

296 **CONCLUSION**

297 The main objective of this work was to evaluate an original strategy called embedded k-
298 means clustering in order to explore a big LIBS imaging data set acquired from a complex mineral
299 sample. More specifically, the idea was to propose a simultaneous identification and localization of
300 both major and minor compounds. From the very start of this work, we have quickly observed that
301 while the traditional signal integration method generates unbiased elemental images most of the
302 time, it remains especially tricky if the objective is to obtain information at the phase level, for the
303 highest as well as the lowest concentrations. Generally speaking, we have demonstrated that multi-
304 variate data analysis is an efficient complementary tool to explore LIBS imaging data sets in this
305 particular framework. Indeed, the k-means algorithm has allowed us to group similar pixels (i.e.
306 spectra) without any prior knowledge of class memberships. We have also highlighted the im-
307 portance of using an index in order to select the right number of clusters, with no *a priori* about the
308 considered sample, which to our knowledge has never been done in the LIBS framework. Lastly, we
309 have shown that our approach based on successive k-means clustering provides a deeper exploration
310 of the sample from major to minor compounds with great sensitivity, without compromise on the
311 detection of both.

312 **AUTHOR INFORMATION**

313 **ORCID**

314 Ludovic Duponchel: 0000-0002-7206-4498

315 **Cécile Fabre: 0000-0001-8627-4050**

316 **Jean Cauzid: 0000-0001-5587-9874**

317 **Frédéric Pelascini: 0000-0002-3779-6685**

318 **Vincent Motto-Ros: 0000-0002-6955-3098**

319 **Author Contributions**

320 The manuscript was written through the contributions of all authors. Moreover, they have
321 given approval to the final version of the manuscript.

322 **ACKNOWLEDGMENT**

323 This work was partially supported by Pulsalys (#L0978-L1294), the French region Grand
324 Est, and the French region Rhône Alpes Auvergne (Optolyse, CPER2016). In addition, we gratefully
325 acknowledge Tristan Mantoy and the CMT company (Compagnie Minière de Touissit) for
326 providing the sample. Lastly, we would like to thank Ms Astrid Marissal for proofreading.

327

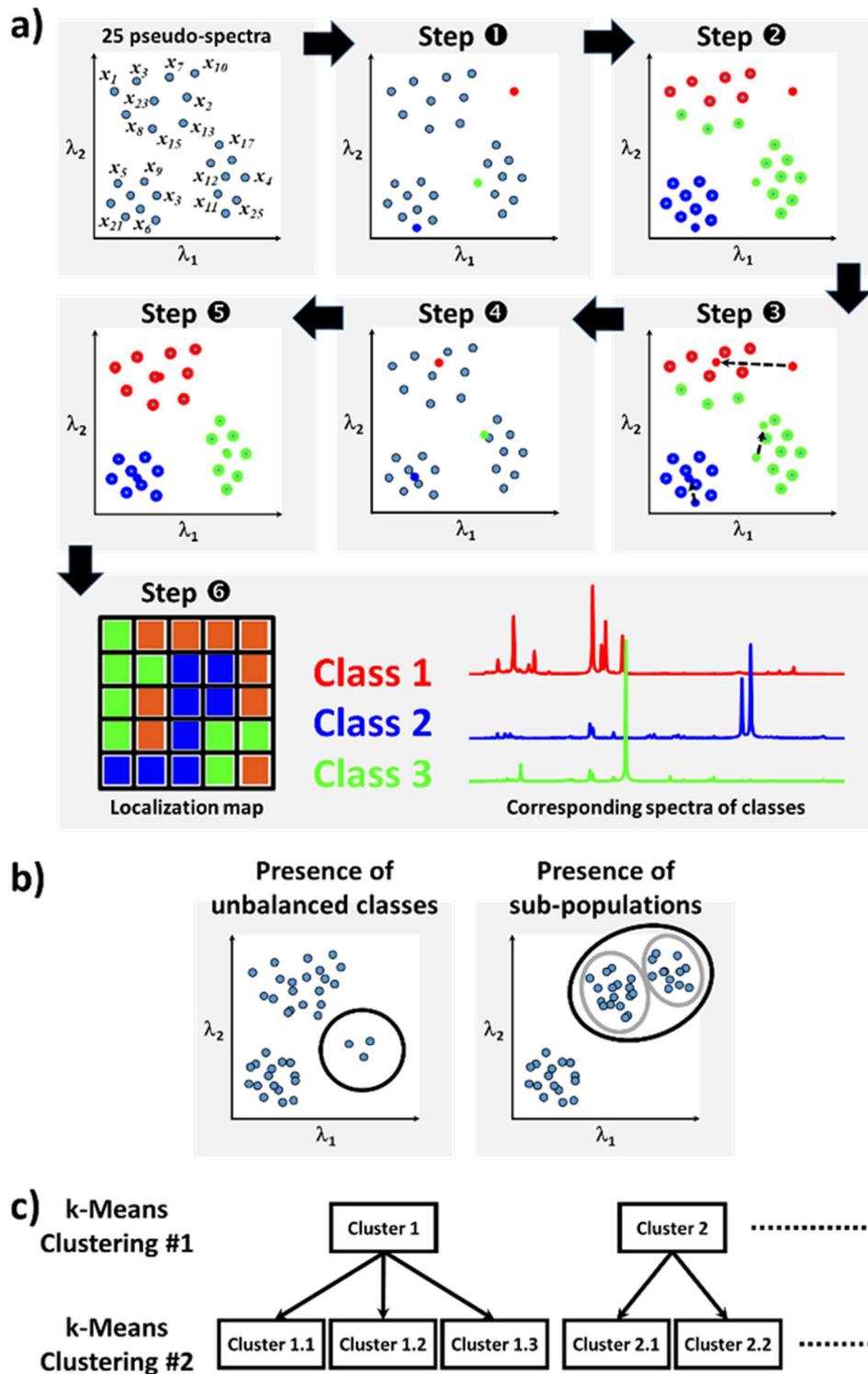
328 **REFERENCES**

- 329 [1] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Review of
330 the recent advances and applications of LIBS-based imaging, *Spectrochim. Acta Part B At.*
331 *Spectrosc.* 151 (2019) 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.008>.
- 332 [2] R. Gaudiuso, N. Melikechi, Z.A. Abdel-Salam, M.A. Harith, V. Palleschi, V. Motto-Ros, B.
333 Busser, Laser-induced breakdown spectroscopy for human and animal health: A review, *Spec-*
334 *trochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 152 (2019) 123–148.
335 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.006>.
- 336 [3] C. Fabre, D. Devismes, S. Moncayo, F. Pelascini, F. Trichard, A. Lecomte, B. Bousquet, J.
337 Cauzid, V. Motto-Ros, Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the
338 geological characterization of minerals, *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018) 1345–1353.
339 <https://doi.org/10.1039/C8JA00048D>.
- 340 [4] J.O. Cáceres, F. Pelascini, V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, G. Panczer, A. Marín-
341 Roldán, J.A. Cruz, I. Coronado, J. Martín-Chivelet, Megapixel multi-elemental imaging by La-

- 342 ser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleocli-
343 mate studies, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05437-3>.
- 344 [5] F. Trichard, F. Gaulier, J. Barbier, D. Espinat, B. Guichard, C.-P. Lienemann, L. Sorbier, P.
345 Levitz, V. Motto-Ros, Imaging of alumina supports by laser-induced breakdown spectroscopy:
346 A new tool to understand the diffusion of trace metal impurities, *J. Catal.* 363 (2018) 183–190.
347 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.04.013>.
- 348 [6] J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet, Good practices in LIBS analysis: Review and advices,
349 *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 101 (2014) 171–182.
350 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.039>.
- 351 [7] J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of
352 Composite Samples: Comparison of Advanced Chemometrics Methods, *Anal. Chem.* 78
353 (2006) 1462–1469. <https://doi.org/10.1021/ac051721p>.
- 354 [8] I. Gaona, J. Serrano, J. Moros, J.J. Laserna, Range-Adaptive Standoff Recognition of Explosive
355 Fingerprints on Solid Surfaces using a Supervised Learning Method and Laser-Induced Break-
356 down Spectroscopy, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5045–5052. <https://doi.org/10.1021/ac500694j>.
- 357 [9] N.C. Dingari, I. Barman, A.K. Myakalwar, S.P. Tewari, M. Kumar Gundawar, Incorporation of
358 Support Vector Machines in the LIBS Toolbox for Sensitive and Robust Classification Amidst
359 Unexpected Sample and System Variability, *Anal. Chem.* 84 (2012) 2686–2694.
360 <https://doi.org/10.1021/ac202755e>.
- 361 [10] T. Zhang, H. Tang, H. Li, Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy, *J.*
362 *Chemom.* 32 (2018) e2983. <https://doi.org/10.1002/cem.2983>.
- 363 [11] M. Bouabdellah, J.F. Slack, *Mineral Deposits of North Africa*, Springer, 2016.
- 364 [12] J. MacQueen, Some methods for classification and analysis of multivariate observations, in:
365 *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Vol-*
366 *ume 1: Statistics*, 1967.
- 367 [13] M.K. Pakhira, S. Bandyopadhyay, U. Maulik, Validity index for crisp and fuzzy clusters, *Pat-*
368 *tern Recognit.* 37 (2004) 487–501. <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2003.06.005>.

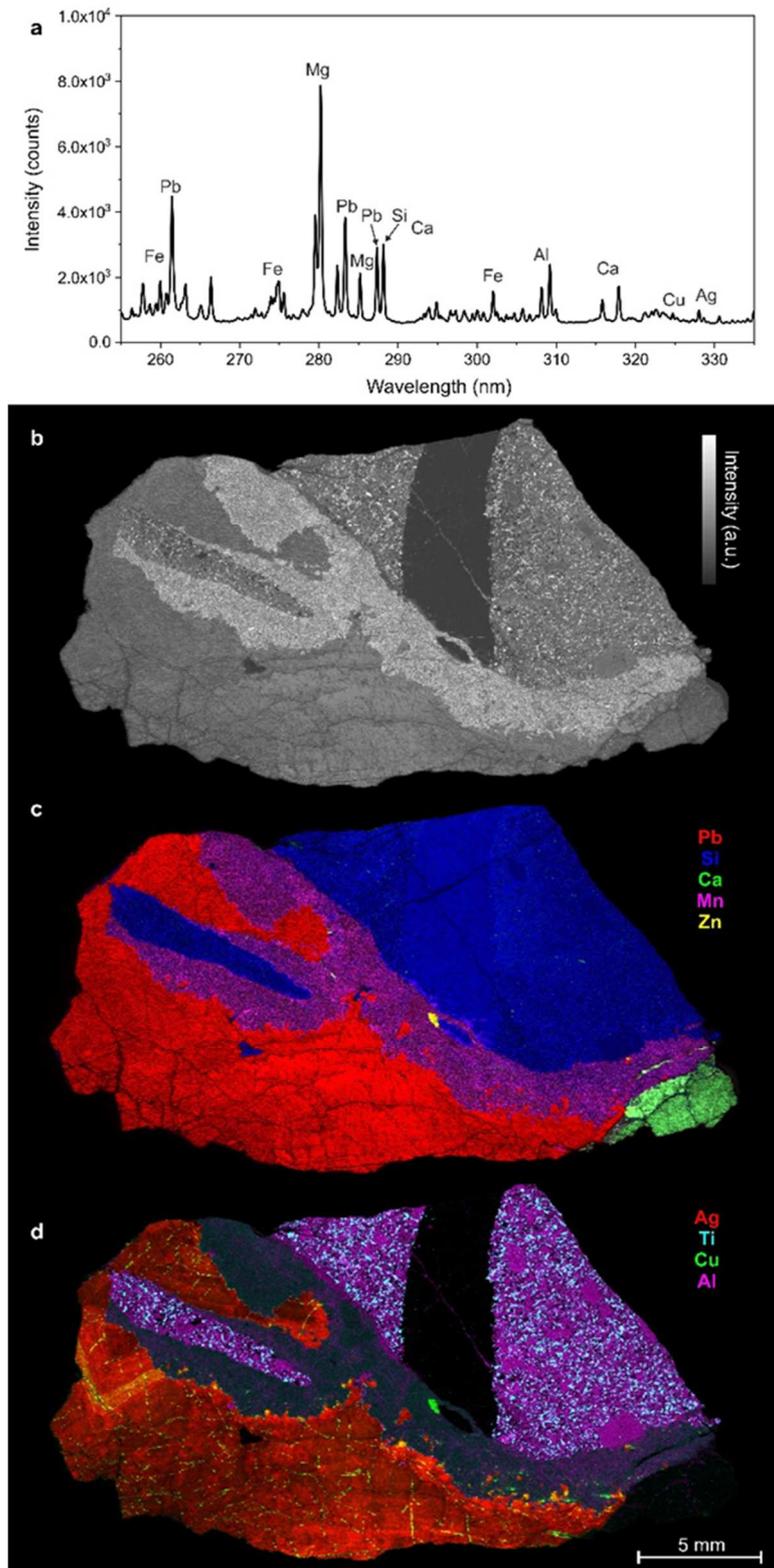
369 [14] Y. Gimenez, B. Busser, F. Trichard, A. Kulesza, J.M. Laurent, V. Zaun, F. Lux, J.M. Benoit,
370 G. Panczer, P. Dugourd, O. Tillement, F. Pelascini, L. Sancey, V. Motto-Ros, 3D Imaging of
371 Nanoparticle Distribution in Biological Tissue by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Sci.*
372 *Rep.* 6 (2016) 29936. <https://doi.org/10.1038/srep29936>.

373



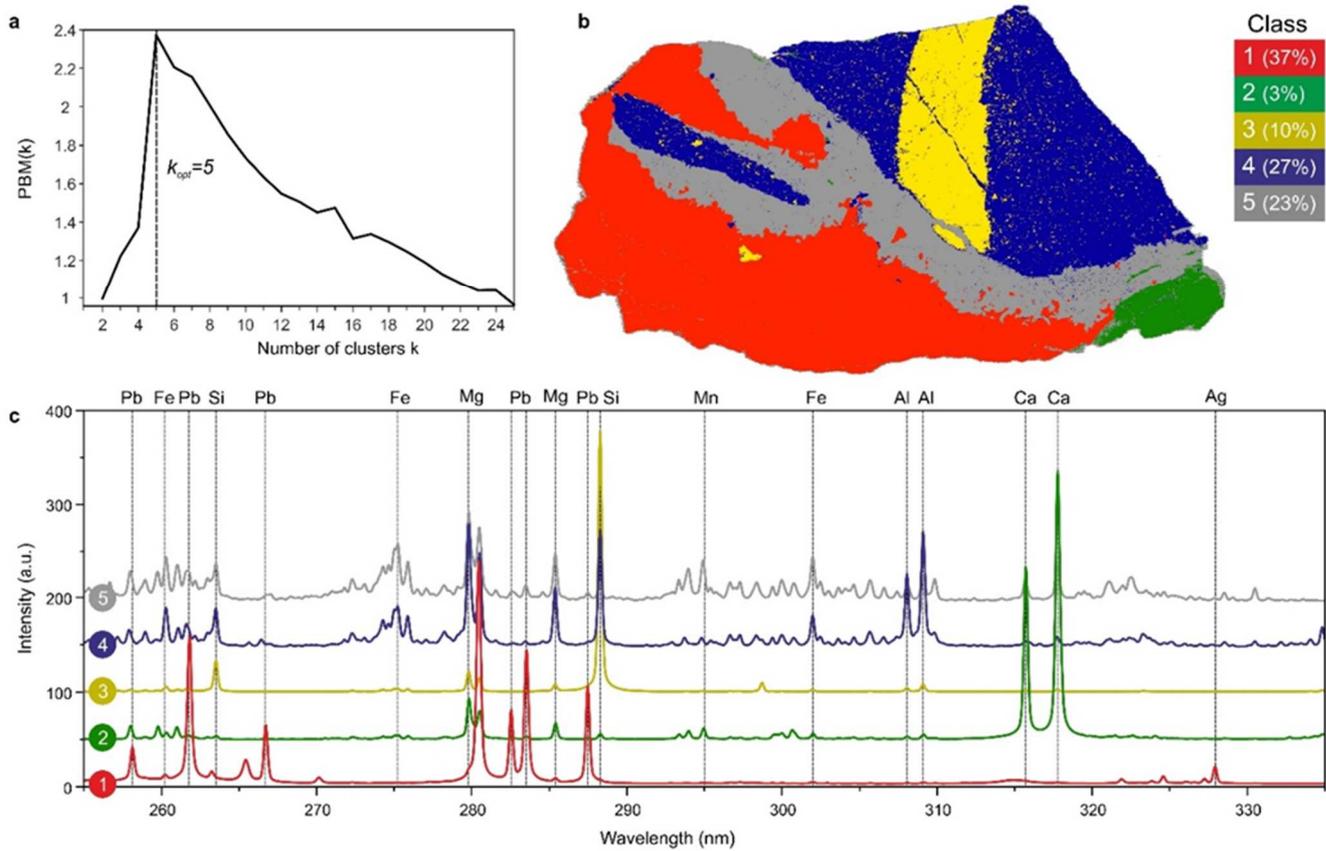
377 **Figure 1.** a) The k-means algorithm applied to spectroscopic imaging. b) Problematic data structures

378 hardly managed by k-means. c) The proposed method called embedded k-means clustering.



379

380 **Figure 2.** a) The mean spectrum of the LIBS data set. b) The global intensity image. c) and d) Ele-
 381 mental images generated with the conventional approach. A high-resolution version of this image
 382 can be downloaded from supplementary materials.

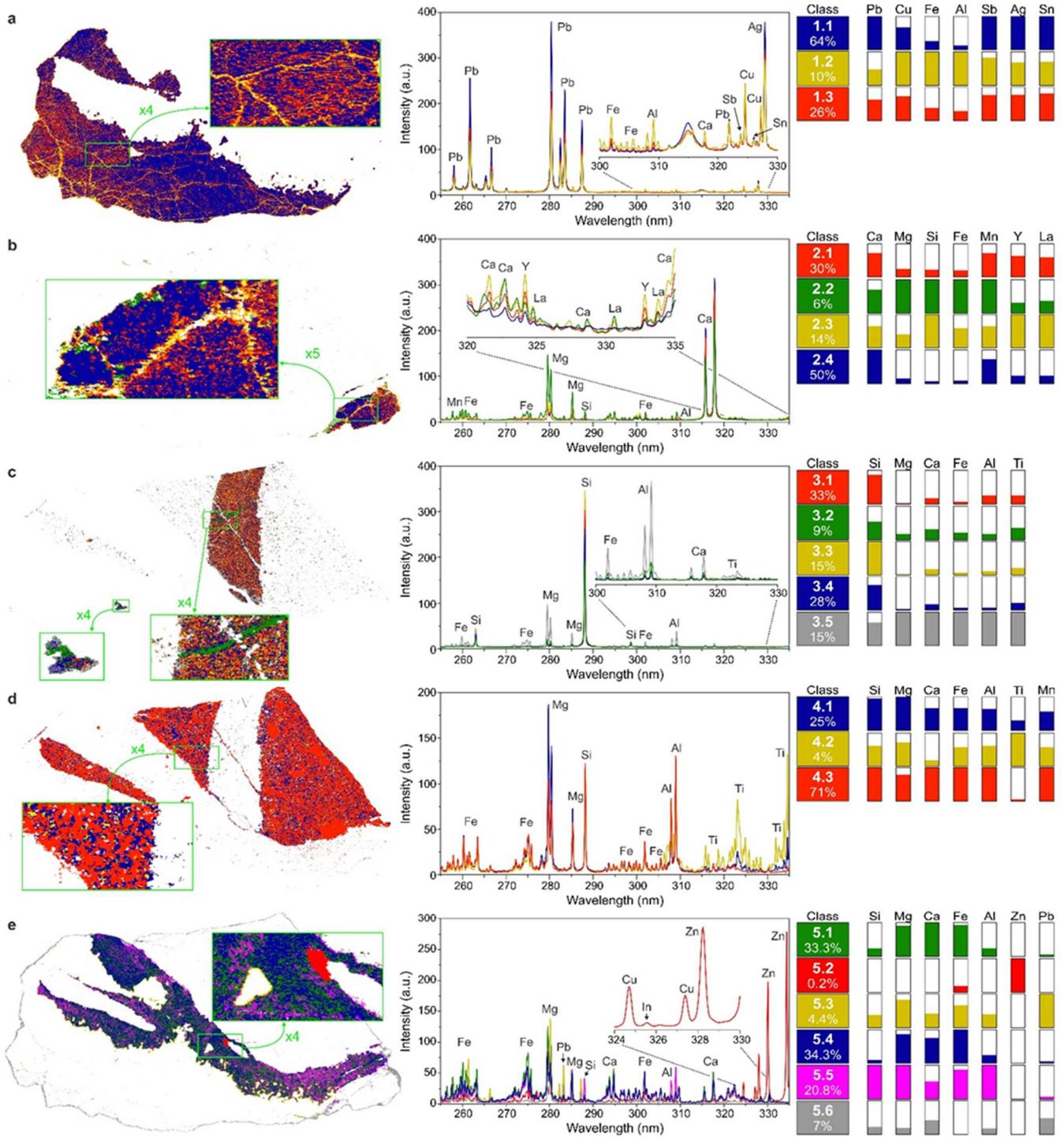


383

384 **Figure 3.** a) Evolution of the PBM index according to the number of clusters k . b) The classification

385 map considering an optimal number of clusters equal to 5. c) Representative spectra of each class.

386



387

388 **Figure 4.** Classification maps obtained for each phase with corresponding spectra of sub-populations

389 and relative concentrations of elements.

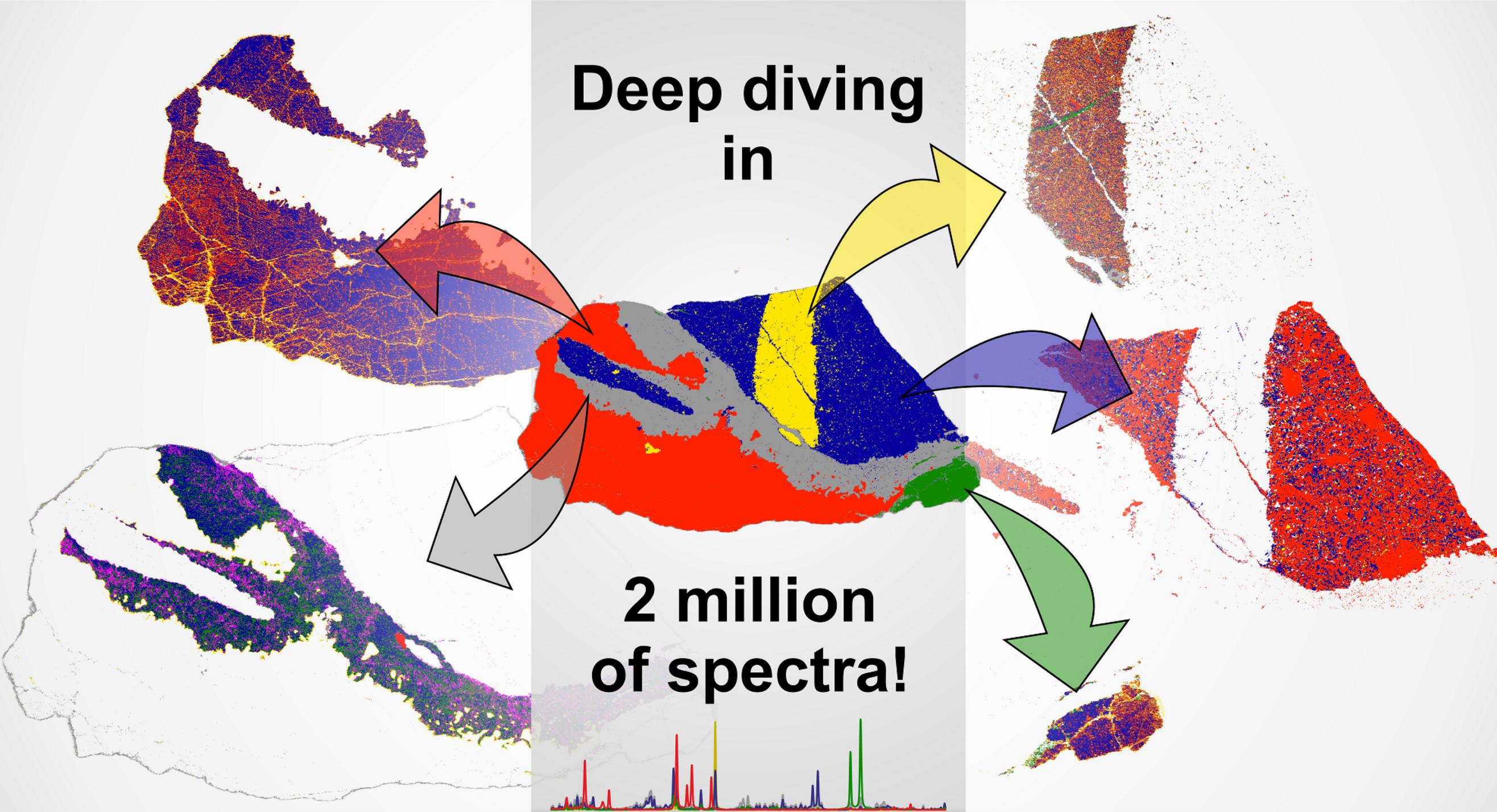
390

391

392

**Deep diving
in**

**2 million
of spectra!**



Article

Characterization of Germanium Speciation in Sphalerite (ZnS) from Central and Eastern Tennessee, USA, by X-ray Absorption Spectroscopy

Julien Bonnet ^{1,2,*}, Jean Cauzid ¹, Denis Testemale ³, Isabelle Kieffer ⁴, Olivier Proux ⁴, Andreï Lecomte ¹ and Laurent Bailly ²

¹ Laboratoire GeoRessources, Université de Lorraine-CNRS-CREGU, Boulevard des Aiguillettes, BP 239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France; jean.cauzid@univ-lorraine.fr (J.C.); andrei.lecomte@univ-lorraine.fr (A.L.)

² BRGM, DGR/MIN, 3, Av. Claude Guillemin, BP 6009, 45100 Orléans, France; l.bailly@brgm.fr

³ Institut NEEL, CNRS, Université Grenoble Alpes, F-38042 Grenoble, France; denis.testemale@neel.cnrs.fr

⁴ FAME Beamline at ESRF, 38000 Grenoble, France; isabelle.kieffer@esrf.fr (I.K.); proux@esrf.fr (O.P.)

* Correspondence: julien.bonnet@univ-lorraine.fr; Tel.: +33-372-745-560

Academic Editor: Nigel J. Cook

Received: 1 February 2017; Accepted: 11 May 2017; Published: 16 May 2017

Abstract: X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy was used on zoned sphalerites (ZnS) from two world-class Mississippi Valley Type deposits, the Central and Eastern Tennessee Mining district, USA, in order to investigate germanium oxidation states. Due to the low germanium concentrations of these samples, it was necessary to perform the X-ray absorption spectroscopy (XAS) in fluorescence mode. The overlapping of the Zn K β and Ge K α emission lines meant that a high energy-resolution was required. This was achieved using crystal analysers and allowed a bandwidth of 1.3 eV to be obtained. Experimental spectra were compared to XANES calculations and three configurations of germanium incorporation into sphalerite were identified. The first two, the most prevalent, show germanium (II) and (IV) surrounded by sulphur atoms in tetrahedral coordination, suggesting the replacement of Zn by Ge. In the third configuration, germanium (IV) is surrounded by oxygen atoms. This third configuration is unexpected for a zinc sulphide mineral and it resembles that of argutite (GeO₂).

Keywords: XANES spectroscopy; sphalerite; germanium; oxidation state

1. Introduction

Germanium is a high technology metal used in the green energy sector, especially in the photovoltaic industry for the manufacture of solar cells. Currently, this element is mined from two main sources: coal ash (mostly in China) and zinc sulphides, with 30% of the production coming from recycling [1,2]. Germanium rarely forms its own minerals and usually substitutes other elements in more common minerals. It can be enriched in silicates (in which it substitutes for Si), sulphides, oxides, hydroxides, and coal [3]. A number of authors have conducted systematic analyses of all trace elements in sphalerite from various types of zinc deposits (volcanogenic massive sulphide (VMS), Mississippi Valley Type deposits (MVT), sedimentary exhalative deposits (Sedex), etc.) [4,5]. Amongst sphalerite ores, Mississippi Valley Type (MVT) deposits are a major source of Zn. Sphalerite is targeted due to its tendency to preferentially incorporate Ge, even in the presence of other sulphides such as galena and chalcopyrite [6].

Sphalerite crystallises in the cubic system ($\bar{4}3m$), and can incorporate many trace elements (Fe, Cd, Mn, Co, etc.) in its structure. This zinc sulphide may contain germanium as a trace element in

concentrations of hundreds to thousands ppm [5,7,8]. The substitution mechanisms that lead to the incorporation of germanium in the crystal structure of sphalerite are poorly constrained. Reference [9] studied the incorporation of Ag, Sb, and Cu; Reference [10] studied the distribution of Mn, Fe, and Cd; and Reference [11] studied the distribution of numerous trace elements, including Ag, As, Cd, Fe, Tl, Sb, Cu, and Mn. Reference [12] proposed an equation to explain the substitution mechanisms in sphalerite: $2M^+ + M^{2+} + Ge^{4+} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$, where Ge substitutes for Zn. The study, based on EPMA data, was later extended by Reference [4], who, using LA-ICP-MS quantification, suggested a simple $Ge^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ substitution in sphalerites from the Tres Marias deposit, Mexico.

Germanium can be found in more than one oxidation state and in nature, its most common states are 2+ and 4+. Defining a substitution mechanism therefore relies on knowledge of its valency, so that charge compensations can be taken into account. Previous studies of germanium speciation and/or the chemical environment have used synchrotron radiation for analyses. Reference [13] determined the atomic environment of Ge(IV) in aqueous solution as a function of pH, Reference [14] determined the amorphous state of Ge in nanostructures, Reference [15,16] studied germanium configuration in synthetic glass, and Reference [16,17] studied its configuration in alloys. Studies of natural samples are very scarce in the literature [18] used X-ray absorption spectroscopy to study germanium in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah; Reference [19] investigated germanium in coal and roll-front deposits; Reference [20] investigated germanium speciation in natural Ge-rich sphalerites from the Tres Maria deposit, Mexico; and the recent study of Reference [21] used μ -XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) to investigate the germanium oxidation state in sphalerites from Saint Salvy, France. However, the sphalerites studied by References [20,21] were Fe-rich; the present study extends the available data to Fe-poor sphalerites. As a general rule, Ge incorporation into sphalerite seems to be linked with temperature [22], but this empirical rule based on data from various types of deposits does not explain Ge-content variations within specific districts where the temperature remains quite stable, such as the Tennessee MVT's. Understanding Ge speciation and its substitution mechanisms are of both scientific significance and high economic interest. From an economic point of view, the formation of Ge-rich deposits needs to be compared to Ge-poor deposit formation in order to identify the parameters that control Ge-enrichment. In addition, germanium, due to its sensitivity to Eh conditions, can provide information on the conditions under which sphalerite forms—information which is both scientifically important in itself and will also be significant for defining exploration models for the mining industry.

2. Materials and Methods

2.1. Standards

In X-ray absorption experiments, the spectra of targeted samples are usually compared to those of standards covering the expected possible configurations (neighbour distances, number, and geometry). Applied to the present study, this would require the use of sphalerite standards doped with germanium 2+ and germanium 4+, the two main forms of germanium. However, to our knowledge, no sphalerite standard with a known content and speciation of germanium exists. It was therefore necessary to find other standards for germanium in its 0, 2+, and 4+ oxidation states.

Reference [23] showed that for any one germanium oxidation state, the absorption edge moves to higher energies with an increasing electronegativity of its ligand (Figure 1). Reference [20] also concluded that a large shift in the absorption edge position between two Ge^{4+} species can be observed and that this shift was linked to the nature of the ligand (e.g., GeS and GeSe; Figure 1). Thus, the standards for this study were chosen by selecting compounds in which germanium is surrounded by atoms that have an electronegativity close to that of sulphur. Several Ge standards consisting of either pure compounds or natural minerals were used: germanium metal (oxidation state 0), GeI_2 (oxidation state 2+), GeO_2 , and renierite (natural sulphide, oxidation state 4+). The latter two were chosen as

oxygen and sulphur were the two ligands we expected to find in natural samples. The iodide standard was selected because iodine has an electronegativity close to—but higher than—sulphur.

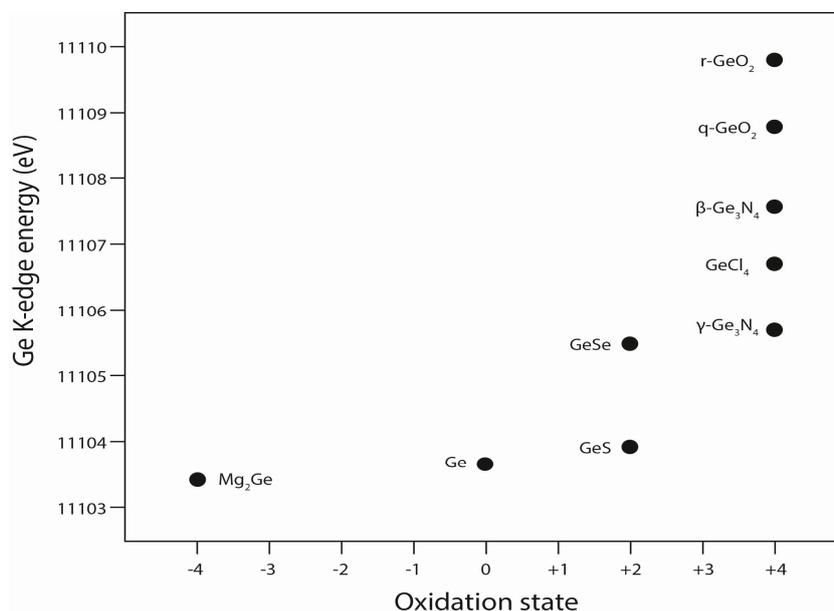


Figure 1. Ge K-edge for different germanium compounds (adapted from [23]).

The Ge(0) (coordination number 4) metal, Ge(II)I₂, and Ge(IV)O₂ (coordination number 6) standards consisted of high purity mineral powders (99.999%) (Alfa Aesar). Powders were held between two pieces of Kapton sticky tape and sealed in a glove box under argon to prevent oxidation. However, the technical grade of argon gas used contained enough oxygen (1000 ppm) to partially oxidize Ge(II)I₂ (coordination number 3) into Ge(IV)I₄ (coordination number 6) and GeO₂, as revealed by later XRD (X-ray Diffraction) analysis. The renierite ((Cu,Zn)₁₁(Ge,As)₂Fe₄S₁₆) standard was a natural mineral sample (given by The Royal Museum for Central Africa in Tervuren, Belgium). Renierite is a copper sulphide from the tennantite–tetrahedrite family and contains 7% Ge (Ge content determined by an electron microprobe). Massive natural renierite was prepared as a polished section of 100 μm thickness. The renierite formula, determined by an electron microprobe, is Cu⁺₁₁(Cu²⁺_{0.5}Zn²⁺_{0.5})(Fe³⁺)_{3.5}(As⁵⁺)_{0.5}(Ge⁴⁺)_{1.5}S₁₆, in agreement with Reference [24]. By extrapolation from this formula, germanium is considered to be under its Ge(IV) form and is surrounded by four sulphur atoms in tetrahedral coordination [24].

2.2. Sphalerite Samples

The sphalerite samples (four samples from Cumberland Mine (CT) (CU50S#2; CU51S#4; CU12S#6B; CU45S#10), one from Elmwood (CT) (ELM2W#19) mine, and two from Coy mine (ET) (CY3068B for brown sphalerite and CY3068C for brown and yellow sphalerite) and collected in 2012) consisted of polished thin sections (30 μm thickness) from the Tennessee MVT District. Samples consisted of massive sphalerite in a thin section, but at a microscopic scale, they consisted of micro crystalline sphalerite. A more detailed description of the samples is available in Reference [25]. The Tennessee mining province is divided into two mining districts: Central Tennessee (CT) and East Tennessee (ET). Central Tennessee sphalerites are macroscopically reddish-brown (Figure 2A) and exhibit alternating light and dark bands that are visible in a polished thin section (LCT and DCT, respectively; Figure 2B). The width of the LCT and DCT banding is between 100 and 200 μm. Light bands are enriched in iron and cadmium and contain some copper, gallium, and germanium. Dark bands have lower concentrations in iron and cadmium, but are enriched in germanium (Table 1).

Sphalerites from ET have no apparent colour banding, but two types of sphalerite coexist in this district: a light-yellow sphalerite (YET) (Figure 2C,D), containing some traces of cadmium and iron, and a very low germanium content (Table 1); and a brown sphalerite (BET) (Figure 2E,F) containing a high grade of iron and cadmium, and germanium in a higher concentration than in the YET, but in a lower concentration than in the LCT and DCT (Table 1). A more detailed description of the samples is available in the supplementary material, with the different area analysed by XANES spectroscopy, and an example of an X-ray fluorescence map showing the trace elements distribution in one sample.

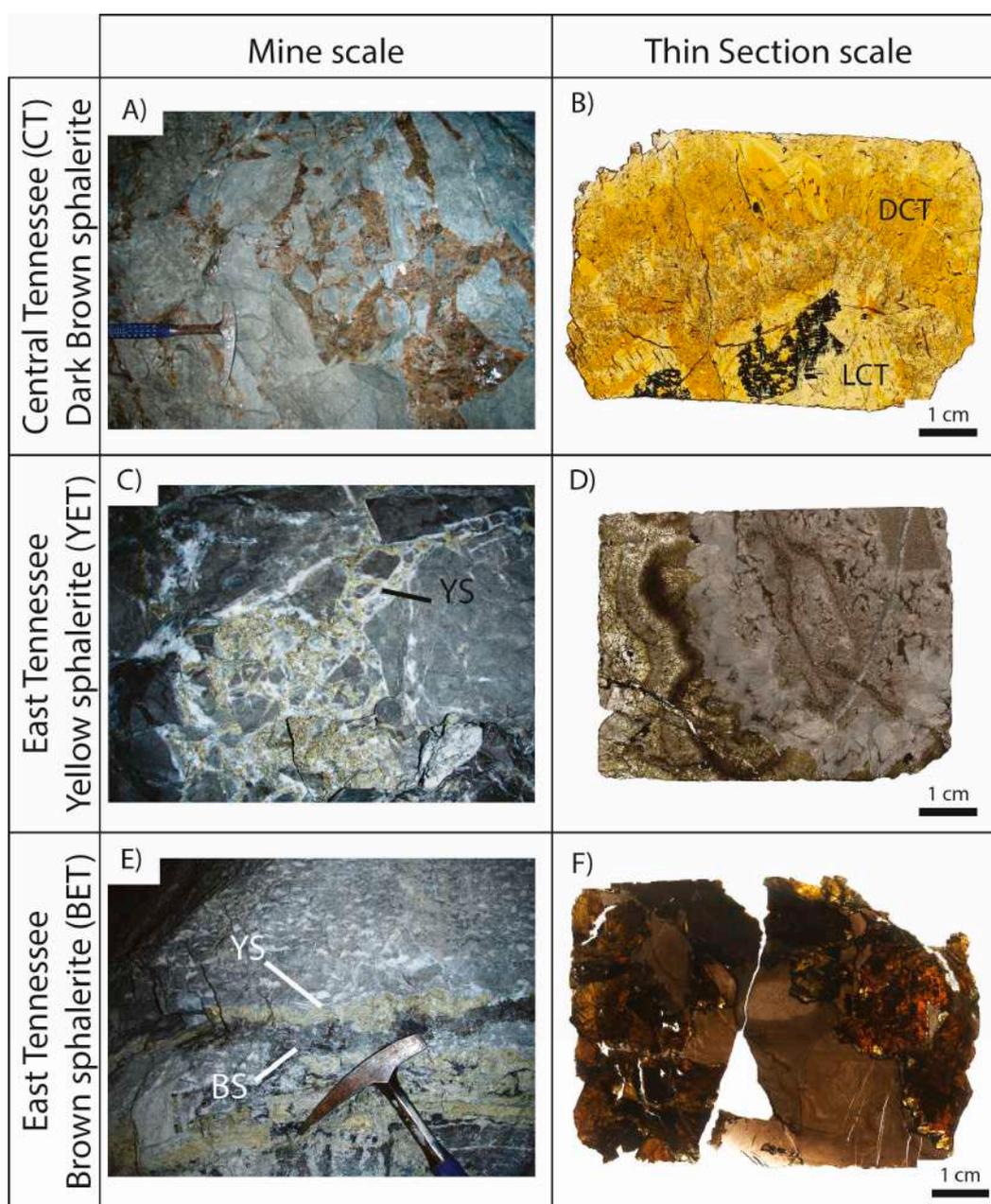


Figure 2. Sphalerite samples from Tennessee mines (YS: Yellow sphalerite; BS: Brown sphalerite). (A) Reddish-brown sphalerite from Central Tennessee; (B) Polished section of sphalerite from CT with dark (DCT) and light (LCT) banding; (C) Yellow sphalerite from East Tennessee (YET); (D) Polished section of Yellow sphalerite from ET; (E) Brown sphalerite (BET) with yellow sphalerite from East Tennessee; (F) Polished section of brown sphalerite from ET.

Table 1. Average trace element contents in sphalerites from Central and East Tennessee (analysis by LA-ICP-MS) (% Atomic for Zn and S and ppm for the others).

District	Sphalerite	Statistics	Zn (%)	S (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)
East TN	YET <i>n</i> = 91	Average	49.0	50.7	734	79	94	11	1565
		Max	49.2	51.1	4043	953	801	48	3531
		Min	48.8	50.2	163	0	0	0	267
	BET <i>n</i> = 27	Average	49.5	49.2	9613	188	9	131	2820
		Max	50.1	50.3	30400	520	88	357	7367
		Min	49.1	46.7	4162	37	<4	<7	882
Central TN	LCT <i>n</i> = 35	Average	49.1	50.3	1899	470	807	182	1867
		Max	49.5	50.9	3607	979	2787	612	4996
		Min	48.9	49.7	773	61	117	9	447
	BCT <i>n</i> = 55	Average	49.1	50.5	1252	586	765	381	1306
		Max	49.3	50.9	2404	1441	4536	790	3153
		Min	48.9	50.0	701	82	4	<7	493

2.3. Method

XANES spectra were analysed using the Athena-Artemis Package [26] based on the IFEFFIT [27] and AUTOBK [28] programs. The spectra were normalised using Athena software (pre-edge line, post-edge line, E_0 position). The background was removed using the AUTOBK algorithm, the k-weight parameter was between one and three, and the k-range was defined from 1.5 to 12 \AA^{-1} .

The structures of the standards were used in the XANES calculations to validate the position of the main peak. The XANES calculation is not yet accurate enough to reproduce the first oscillation, but it reproduces the position of the main peak, thus enabling a direct observation of the absorption edge position that could be related to a specific set of Ge oxidation states and ligand types (Figure 1). The XANES calculations are reported in Figure 3. The positions of the main peak determined by the XANES calculations were the same as those of the experimental spectra: 11,106.5 eV for Ge metal, 11,107.5 eV for GeI_2 , 11,109 eV for renierite, and 11,112 eV for GeO_2 .

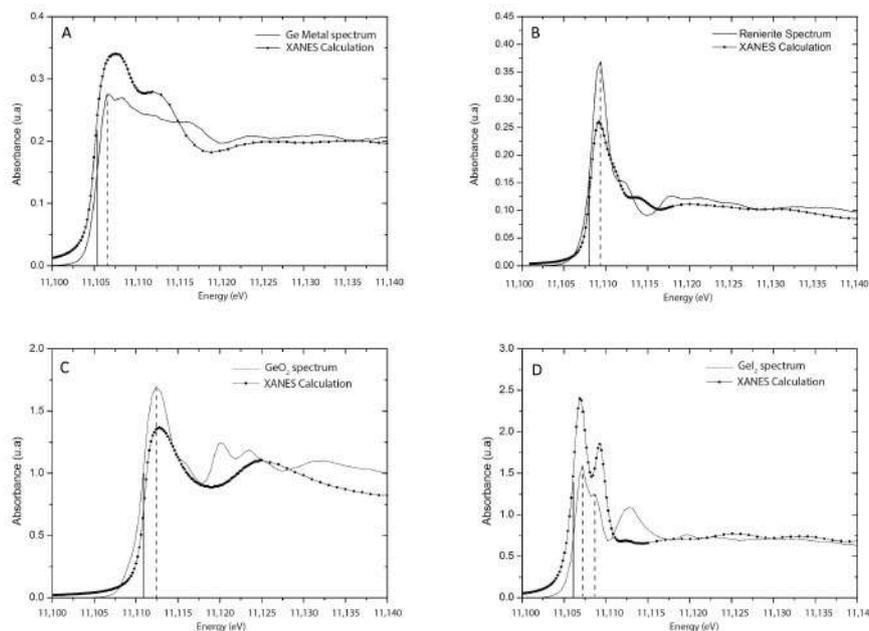


Figure 3. Standard experimental spectra compared to the XANES calculations, performed to verify the main peak position of each standard. Dotted lines indicate the position of the main peaks and solid lines indicate the position of the edge. (A) Ge metal spectra; (B) Renierite spectra; (C) GeO_2 spectra and (D) GeI_2 spectra.

The methods for LA-ICP-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, UT, USA) and EMPA (Cameca, Gennevilliers, France) are described in [25]. SEM images were performed using a JEOL J7600F scanning electron microscope (SEM, JEOL, Akishima, Japan) equipped with an SDD-type EDS spectrometer coupled to an Oxford Wave WDS spectrometer. Backscattered electron (BSE) images were obtained with an acceleration voltage of 30 kV.

Germanium metal corresponds to germanium under the oxidation state 0 surrounded by germanium atoms. Germanium oxide corresponds to germanium under the form 4+ surrounded by oxygen atoms. Renierite is composed of germanium in its 4+ form surrounded by sulphur atoms. GeI_2 is composed of GeI_2 , GeI_4 , and GeO_2 , which correspond to germanium +2 and +4 surrounded by iodine atoms and germanium 4+ surrounded by oxygen, respectively.

2.4. Beamline Configuration

Given the quite low Ge content of sphalerite, the use of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS, ESRF, Grenoble, France) detection in fluorescence mode was required. Due to the overlapping of the Zn $K\beta$ and Ge $K\alpha$ lines, crystal analysers were used to select the Ge emission only.

The XAS experiments were performed at the FAME beamline (BM30B) at the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble [29], operated in 7/8 + 1 bunch mode (200 mA) at 6 GeV. Spectra were recorded in fluorescence mode at the Ge K-edge (11.103 KeV). The beamline is equipped with a double-crystal Si(220) monochromator [30]. The beam size, around $300 \times 100 \mu\text{m}^2$ (HxV FWHM), is greater than the width of natural sphalerite banding (100–200 μm). The position of the X-ray spot on the sample was kept constant during acquisition.

The full fan delivered by the bending magnet source was focused in the horizontal plane by the second crystal of the monochromator and by the second Rh-coated mirror in the vertical plane. Finally, a feedback system was used to maximize the output of the two-crystal X-ray monochromator. Fluorescence detection was achieved using two spherically bent crystal analysers (Si660, 1 m bending radius) in Johann-type geometry [31,32]. A silicon drift detector (Vortex) was used for the detection of the signal reflected by the two analysers. The total energy resolution of the spectrometer (beamline optics and crystal analyser), determined by recording the quasi-elastic peak of the incident beam from the sample, was 1.3 eV.

Reference spectra were collected over the 10.948–12.329 KeV energy range and sphalerite spectra were collected over the 10.948–11.649 KeV energy range.

3. Results

Because GeI_2 displays three peaks in the samples due to its partial oxidation to GeI_4 , in this study, the spectra were identified using the position of the white line instead of using the edge of the spectra.

The spectra of the standards are presented in Figure 4. GeO_2 is characterized by a main peak at 11,112 eV. The renierite spectrum is characterized by a main peak at 11,109 eV. The GeI_2 standard, which is a mix of GeI_2 , GeI_4 , and GeO_2 , has three characteristic peaks: one at 11,107.5 eV, corresponding to GeI_2 ; another at 11,109 eV, corresponding to GeI_4 ; and one at 11,112 eV, corresponding to GeO_2 . These values differ to those found by References [20,23] (Figure 1); however, even though the energy positions are different, the distances in energy between the configurations remain the same, i.e., 1 eV between Ge(0) and Ge(II) I_2 , 2 eV between Ge(II) I_2 and Ge(IV) I_4 , and 3 eV between Ge(IV) I_4 and Ge(IV) O_2 .

A total of 162 X-ray absorption spectra were measured on natural sphalerites from Tennessee: 126 spectra on sphalerites from Central Tennessee covering both LCT and DCT bands, 15 on yellow sphalerites from East Tennessee, and 21 on brown sphalerites from East Tennessee.

Regardless of the district from which the sphalerites originated, the spectra all seem to be a linear combination of three types of spectra which appear as three potential end members. The end members are reported in Figure 5. Each of these end members is an experimental spectrum measured on a natural sphalerite. Each end member is the experimental spectrum that displays the lowest amount

of the other two end members. The three end members are Sph1 with a peak at 11,107.5 eV, Sph2 with a peak at 11,109 eV, and Sph3 with a peak at 11,112 eV. The latter (Sph3) also displays a peak at 11,109.5 eV. Although the very low Ge-content of this sample has resulted in a poor signal to noise ratio, this small peak is statistically significant. This peak might correspond to the same germanium configuration as Sph2, but shifted to slightly higher energies as it is built on a strongly rising baseline due to the peak at 11,112 eV.

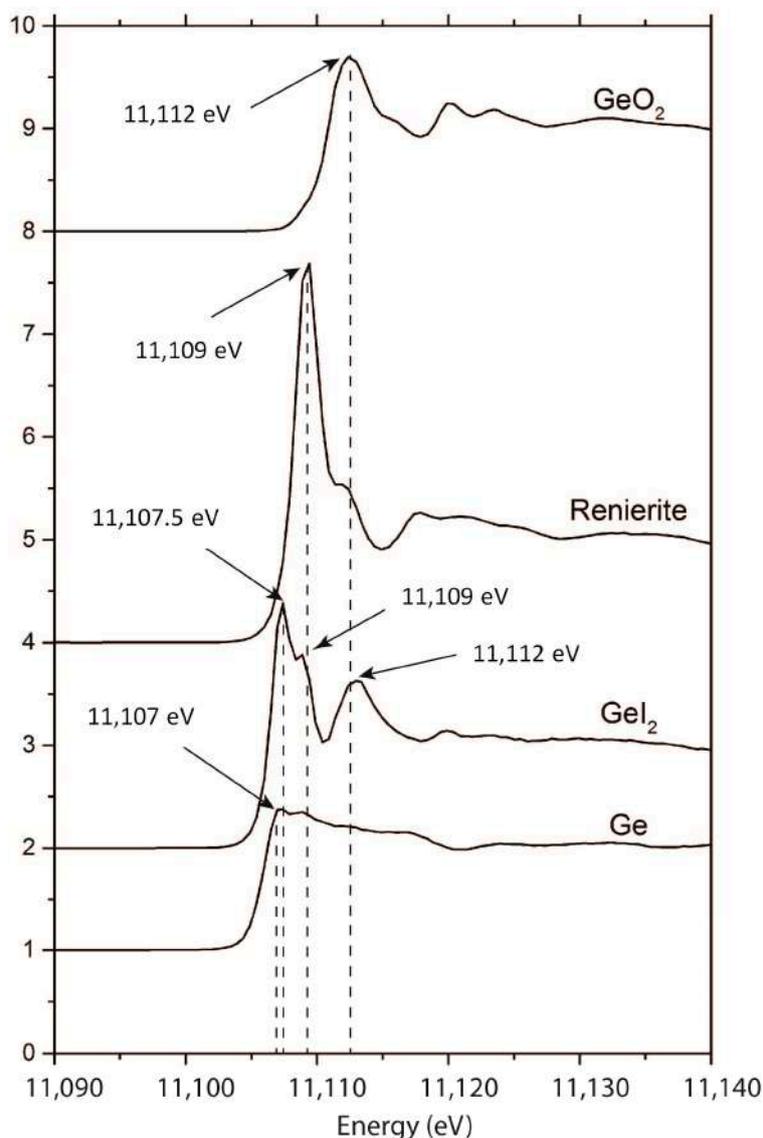


Figure 4. Experimental spectra of standards GeO_2 , renierite, GeI_2 , and Ge. In this study, spectra were identified using the position of the white line instead of using the edge of the spectra, because, in the samples, GeI_2 displays three peaks due to its partial oxidation to GeI_4 . The measured and calculated positions for peak values are similar and are 11,106.5 eV for Ge metal, 11,109 eV for renierite, and 11,112 eV for GeO_2 . Concerning GeI_2 , three peaks are visible due to GeI_2 oxidation: 11,107.5 eV corresponds to GeI_2 , and 11,108.5 eV corresponds to GeI_4 (Ge^{4+} in coordination with four I atoms of electronegativity close to that of sulphur). The last peak on the experimental GeI_2 spectrum falls at the same energy as that of GeO_2 (11,112 eV).

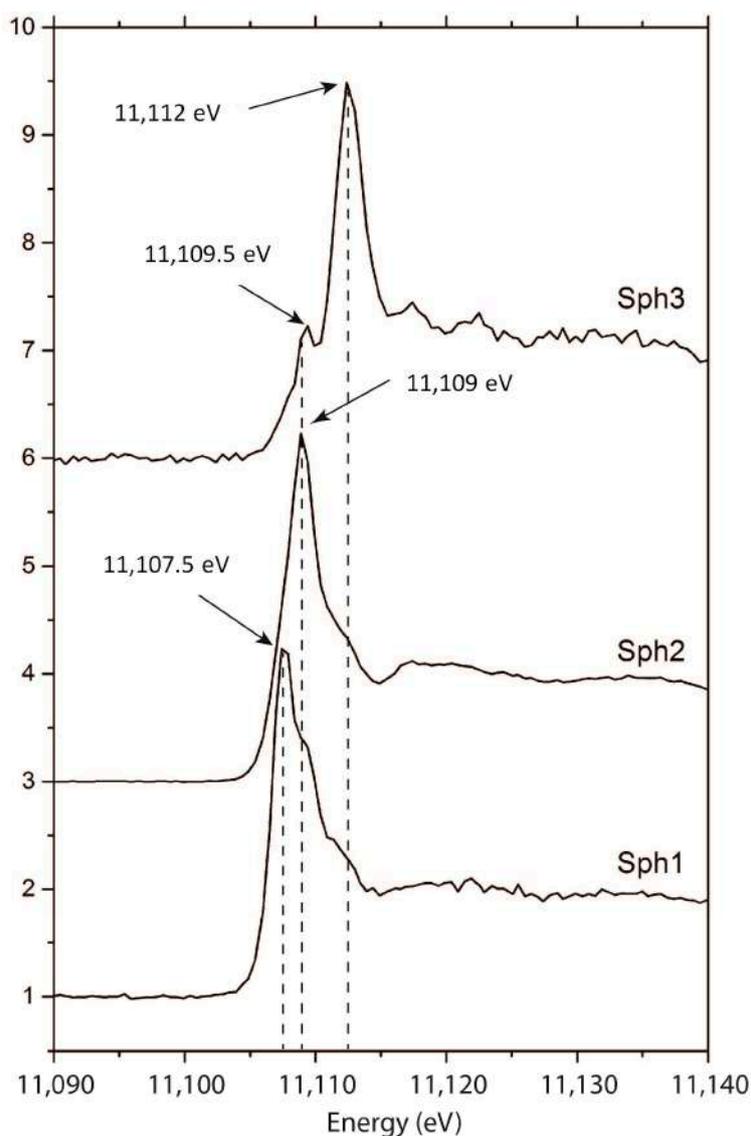


Figure 5. Spectra of the three end members found in the sphalerites samples. Sph1 with a peak at 11,107.5 eV; Sph2 with a peak at 11,109 eV; and Sph3 with a peak at 11,112 eV. All the other spectra measured on natural sphalerite from East and Central Tennessee can be modelled by a linear combination of Sph1, Sph2, and Sph3.

The first spectrum (Sph1) has its main 11,107.5 eV peak at the same position as the first peak of the GeI_2 standard. This first configuration can be interpreted as germanium under the form 2+ and, as iodine and sulphur have similar electronegativity, Sph1 can be interpreted as germanium 2+ in a sulphur environment. The second spectrum (Sph2) has its main peak at 11,109 eV, which is identical to that of the GeI_4 peak of the “ GeI_2 standard”, but is also at the same position as the renierite peak. This configuration can be interpreted as germanium 4+ in a sulphur environment. The last spectrum (Sph3) has its main peak at 11,112 eV, corresponding to the peak acquired on the GeO_2 standard. This configuration can be interpreted as germanium 4+ in an oxygen environment.

The Athena software was used to decompose each of the spectra acquired on the natural sphalerite samples as a linear combination of Sph1, Sph2, and Sph3 spectra. The results for the samples from Central and East Tennessee are presented in ternary diagrams in Figures 6 and 7, respectively. In these diagrams, the circle radius is proportional to the germanium concentration. Germanium concentrations were estimated qualitatively from the height of the absorption edge. The poles in the ternary

diagram are labelled Ge^{2+}S (Sph1), Ge^{4+}S (Sph2), and Ge^{4+}O (Sph3), as defined above (Figure 5 and preceding paragraph).

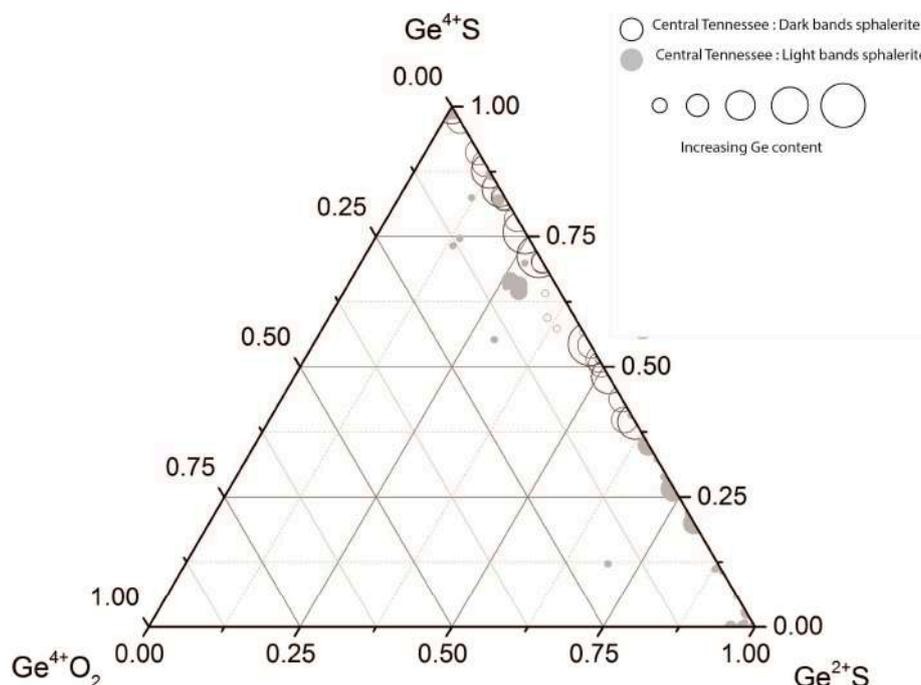


Figure 6. Ternary diagram for germanium configuration in samples from central Tennessee.

Sphalerites from Central Tennessee (Figure 6) lie between the Ge^{2+}S and Ge^{4+}S poles. Samples were divided into dark and light bands, but some of the measurements labelled “dark bands” actually correspond to analytical points that covered more light bands than dark bands. Likewise, some of the measurements labelled “light bands” correspond to analytical points that covered more dark bands than light bands. With a proportion of Ge^{4+}S greater than 35%, the DCT data lie closer to the Sph2 pole. The LCT data are more evenly distributed between the two poles, with the proportion of Ge^{4+}S ranging from 0 to 100%.

In Figure 7, which shows the sphalerite data from East Tennessee, the brown sphalerites (BET) are also scattered between the Sph1 and Sph2 poles and the proportion of Ge^{4+}S is greater than 75%. This distribution is comparable to, and even more marked than, the DCT data. The data from the yellow sphalerite from East Tennessee (YET) are scattered between the Sph2 and Sph3 poles, but are closer to pole Sph3.

Prior to synchrotron experiments, the sphalerite samples were imaged and analysed using EPMA, SEM-FEG, and XRF in order to check for solid inclusions in the sulphides. No inclusion was found at these scales, which are around 100 nm for Back Scattered Electron images and $\sim 20\ \mu\text{m}$ for XRF. These results are shown below (Figure 8) and as Figure S7 for the CY3068-C3 in which spectrum Sph3 was obtained, specific of the Ge oxide found exclusively in the YET samples.

Figure 8 shows that synchrotron acquisitions were performed in homogeneous, inclusion-free, non-fractured areas. Fractures are not filled with clays or other phases that may have crystallized after ore deposition. Round or oval-shaped pores represent opened fluid inclusions.

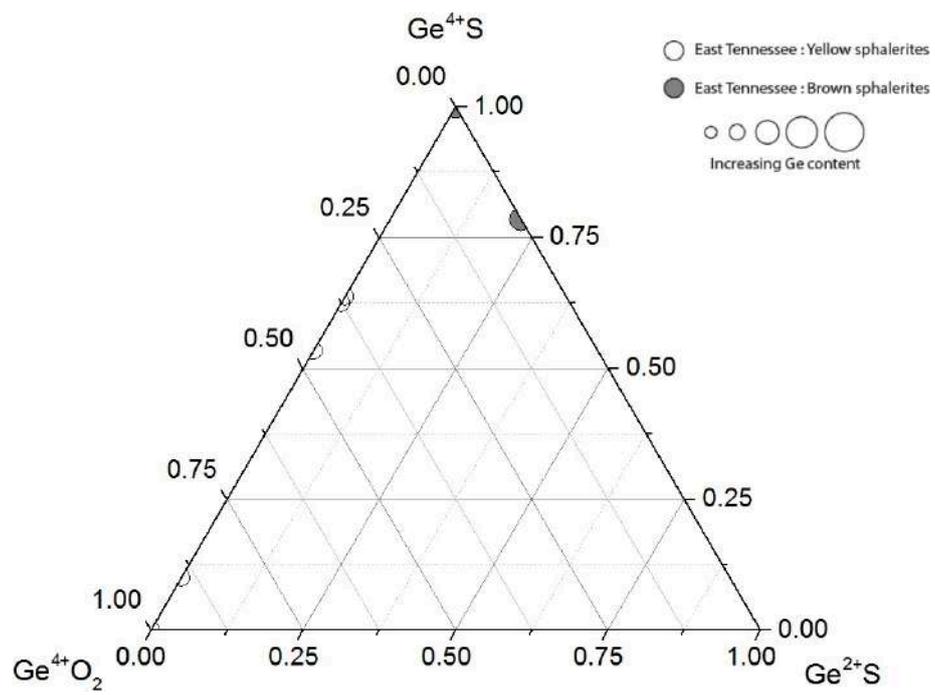


Figure 7. Ternary diagram for germanium configuration in samples from east Tennessee.

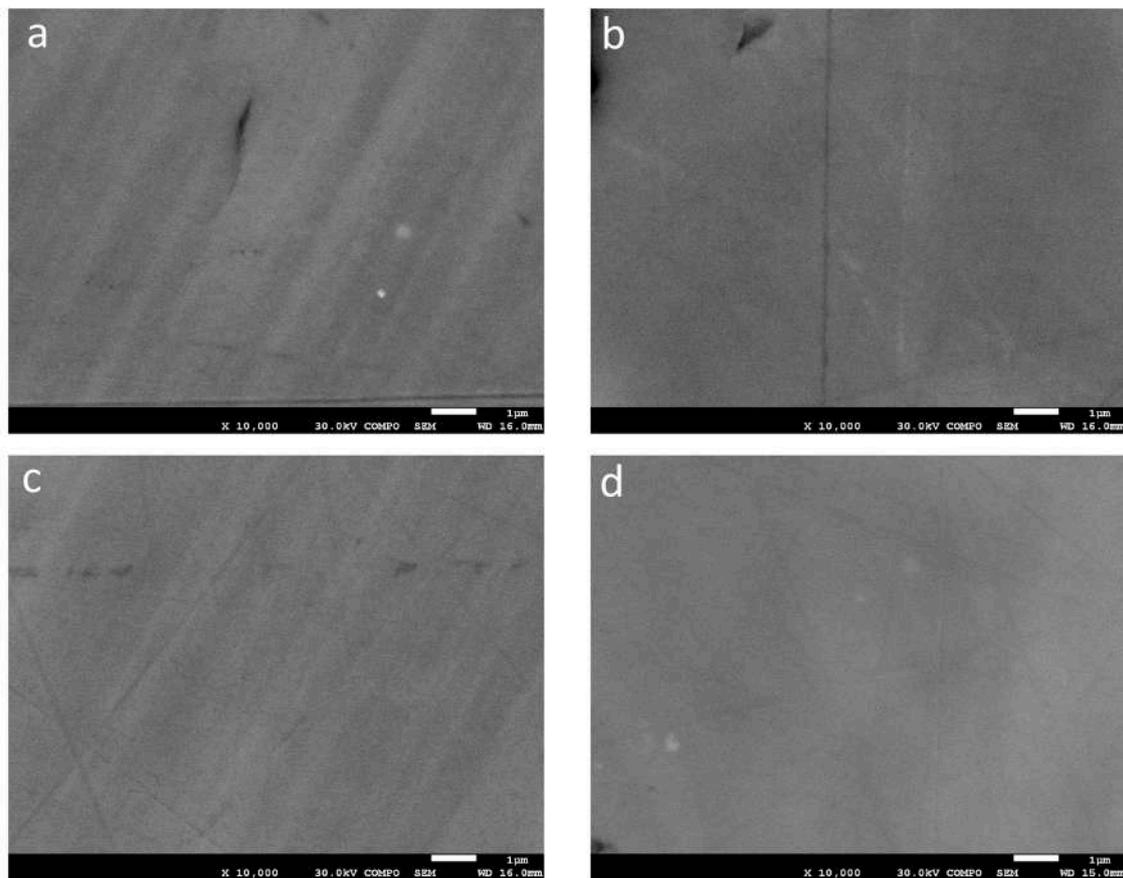


Figure 8. Cont.

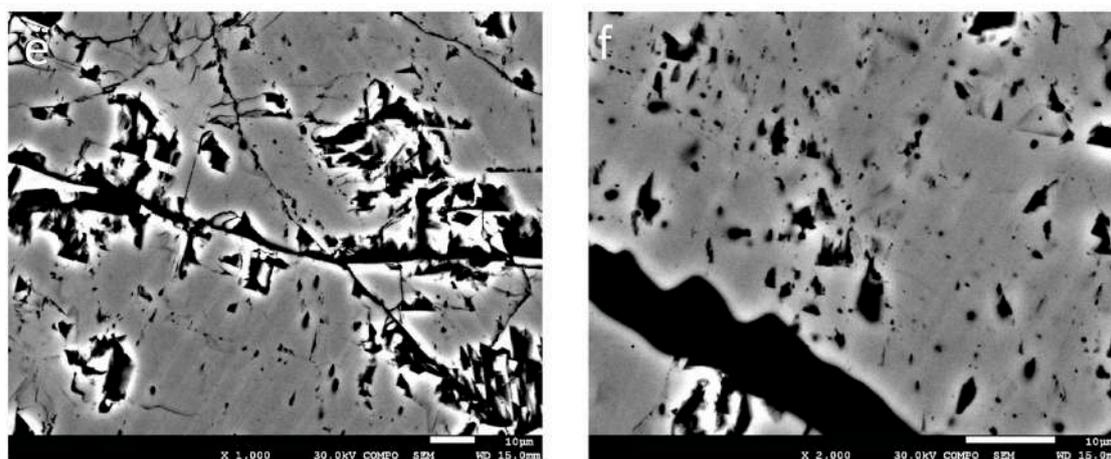


Figure 8. HD-SEM images of sample CY3068-C3, where the end members at 11,112 eV have been found. The images show no included minerals. (a–d) SEM images of area of 11,112 eV end members and (e,f) SEM images of fractured zones near the area where the peak at 11,112 eV was measured. The bright white point on the top-left image is an artefact due to metallization and the white edges on the bottom images are the contribution of topographical effects. The images at the top and middle left present zoning with dark and light bands. As analyses by LA-ICP-MS revealed no significant variation in composition, this is interpreted as a structural artefact. BSE images using an FEG-SEM showed no visible inclusion, regardless of the position or size of the area. The FEG-SEM was equipped with WDS that could not detect any Ge in these samples. Detection limits are expected to be comparable to EPMA. The white borders on the two bottom photos are due to charging effects on the grain margins.

4. Discussion

4.1. Implications of Experimental Conditions

The large spot size ($300 \times 100 \mu\text{m}$) was selected in order to increase the number of photons, which in turn allowed us to probe samples with low Ge concentrations, in particular the yellow sphalerites from East Tennessee. However, the large beamsizes meant that both dark and light growth bands were analysed during each measurement of the sphalerites from Central Tennessee. The conditions used in this study, aimed at increasing the sensitivity, are therefore complementary to those used by [20,21], which were aimed at increasing the spatial resolution.

4.2. Implications for the Conditions of Sphalerite Formation

In the third germanium configuration (Sph3), the energy position of its white line exactly corresponds to that of the GeO_2 standard, and these samples thus host germanium surrounded by oxygen. This result can be interpreted either as germanium being present as silicate due to the substitution of Si by Ge (both have z/r close to 8) or as germanium being in a simpler form with oxygen atoms, probably in the form of the argutite germanium oxide.

Optical and SEM images revealed no other mineral phase than sphalerite. SEM images were performed on in the area where the peak at 11,112 eV was measured (Figure 8a–d), but also nearby this zone in fractures (Figure 8e,f). The fractures nearby the measured sites show no filling. Other types of porosity include opened fluid inclusions and ripped off surfaces. Polishing these samples was a demanding task due to its micro crystalline structure (See Figures S1 and S2). As fractures are free of any filling material, they may also have been opened upon sample cutting. The SEM images also show that sphalerite is homogenous: the image Figure 8a,c shows a zoning with dark and light bands, coming from the crystal structure of sphalerite. This zoning shows only low compositional variations in the trace elements concentration using LA-ICP-MS (10 to 100 ppm), which are below what BSE can detect. The images of Figure 8e,f show the porosity of these samples and the whitening

of the pore edges due to charge effects. Synchrotron experiments were performed away from these places. No silicate mineral was observed, neither in XRF maps (Figure S1) nor optical and SEM images (Figure 8 and Figure S1). A previous study on the argut deposit in the central Pyrenees (France) revealed the presence of the micro-inclusion of argutite associated with sphalerite [33]. This study also revealed a whole set of silicate mineral where Si was replaced by Ge ($\text{Ge} > 1\%$). Hence, if there had been silicon in the system, there would have been a whole assemblage of Ge species, which should have been imaged using SEM, XRF, and optical microscopy. Therefore, the third germanium configuration (Sph3) found in YET samples most probably consists of germanium oxide hosted in sphalerite. These Ge-oxide inclusions were not imaged using BSE, which means that they are smaller than 500 nm in size.

The most critical point is the petrogenetic link between sphalerite and the germanium-oxide phases. These inclusions could not be imaged, as they could be anterior, cogenetic, or posterior to sphalerite genesis. The third hypothesis is hardly conceivable since sphalerites do not present alteration or phases that precipitate thereafter. The two first hypotheses remain undetermined. A Ge-oxide pre-existing to sphalerite implies that it was not completely dissolved during the precipitation of sphalerite. This implies limited or the absence of chemical disequilibrium between the germanium oxides and the growing sphalerite. Indeed, given the small size of these inclusions, their dissolution would have been complete if they were in strong imbalance with the fluid responsible for the precipitation of sphalerite. If these two phases are cogenetic, they precipitated at equilibrium. Hence, anterior or cogenetic, sphalerite and Ge-oxides were close to equilibrium, and it is therefore possible to use this thermodynamic equilibrium to estimate the conditions in $f\text{O}_2$ and $f\text{S}_2$ which lead to the precipitation of sphalerite.

The existence of various germanium configurations associated with sphalerite implies differences in conditions during sphalerite formation. As discussed above, the equilibrium between the two forms of germanium exists between these two phases, and therefore, this implies particular thermodynamic conditions. Two different systems in which germanium is associated with sphalerite can be proposed:

(1) Germanium associated only with sulphur, under 2+ and 4+ forms. This configuration was found in the sample from Central Tennessee and in the brown sphalerite from East Tennessee.

(2) Germanium under 4+ form only, associated with sulphur or oxygen. This configuration was only found in the yellow sphalerite from East Tennessee. This configuration of germanium with oxygen or sulphur is not surprising in an MVT type environment, since in these deposits, there is the precipitation of both sulphur and sulphate.

The sphalerites from the two districts formed at similar temperatures, between 100 °C (373 K) and 150 °C (423 K), are determined by the fluid inclusion study [34]. Temperature does not therefore control germanium speciation in this context. [3] constructed three models for germanium speciation in hydrothermal environments with sulphur and oxygen (at 298.15, 500, and 1000 K).

Temperatures derived from fluid inclusion studies are minimal temperatures of trapping, and temperatures of formation should thus be higher than or equal to these temperatures. The three diagrams presented in [3] were not constructed for temperature conditions close to those of the MVT deposits. Therefore, for this study, we drew a diagram at 400 K using the thermodynamic data compiled in [35,36] (Figure 9). In this diagram, the GeS species, which corresponds to germanium 2+ with sulphur, is metastable under the chosen temperature conditions [3] and is represented by the grey zone. The diagram can be used to explain the differences between the two systems. The presence of two forms of germanium implies a thermodynamic equilibrium between these two phases. The thermodynamic conditions of the existence of these two phases are defined by the common limit between the two domains of stability of these two phases. According to this diagram, the first system corresponds to conditions close to the equilibrium between Ge and GeS_2 , corresponding to $\text{Log S}_2 > 16.1$ with $\text{Log O}_2 < -62.5$. The second system corresponds to conditions close to the equilibrium between GeS_2 and GeO_2 , corresponding to $\text{Log S}_2 > -16.1$ and $\text{Log O}_2 > -62.5$.

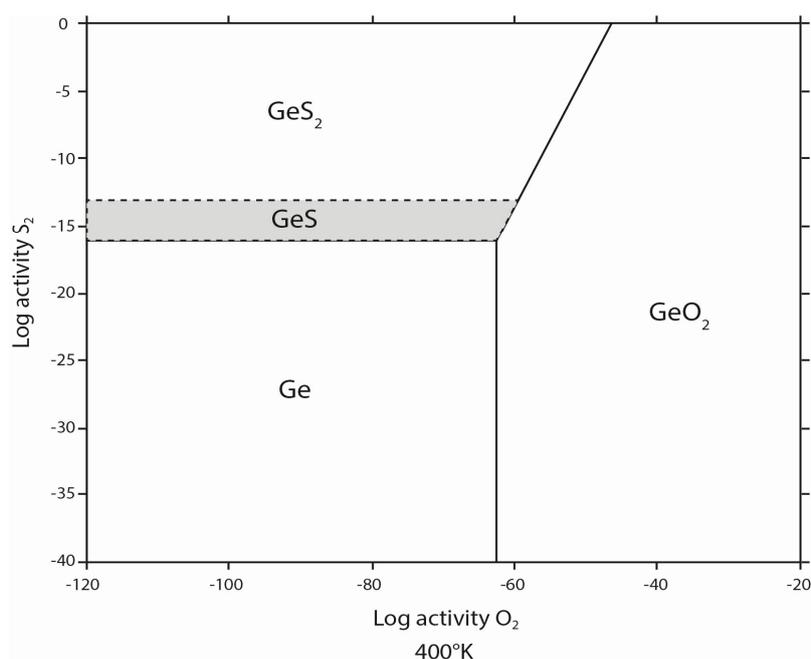


Figure 9. Diagram of Log S_2 versus Log O_2 for germanium species at 400 K, adapted from [3].

While this diagram provides the speciation of germanium species in sphalerite, it does not, however, give the germanium configuration. Chemical and thermodynamic data on germanium incorporation in sphalerite are scarce, and this is one of the proxies available for estimating the chemical conditions that control Ge speciation.

The difference between an equilibrium between sphalerites from Central (with Ge(II) and Ge(IV) with sulphur) and Yellow sphalerites from East Tennessee sphalerites (Ge(IV) with sulphur or oxygen) can be understood here as similar conditions in sulphur fugacity and a marked difference in oxygen fugacity. For sphalerites in central Tennessee, dark bands and light bands have similar germanium configurations (Ge^{2+} and Ge^{4+} with sulphur), so the formation conditions of these sphalerites are very similar. On the other hand, for sphalerites from East Tennessee, brown sphalerites and yellow sphalerites have very different formation conditions (with Ge^{2+} and Ge^{4+} with sulphur for browns and Ge^{4+} with sulphur or oxygen for yellows). There was a change in the formation conditions between these two phases of sphalerites. However, since the chronology of these two sphalerites is not known, it is impossible to determine in what sense the conditions have evolved.

Germanium speciation, in our study, therefore appears to be controlled by the fO_2 and fS_2 . Keeping in mind that sphalerites from the Tennessee deposits are depleted in iron compared to those observed in previous studies [20,21], we could also think about a competing role played by iron in buffering excess in oxygen.

Studies of germanium configuration could therefore potentially be used to estimate the oxygen fugacity in sphalerite from MVT deposits. If this hypothesis can be confirmed by measurements made on synthetic sphalerite in which oxygen fugacity is controlled during sphalerite formation, then the Ge oxidation state could be used as a marker of oxygen fugacity during ore formation in the future.

5. Conclusions

XANES spectroscopy coupled with synchrotron radiation has allowed germanium configurations to be investigated in natural sphalerite samples. Three germanium configurations were identified in sphalerite samples from MVT deposits in Central and East Tennessee: (i) Ge^{2+} associated with sulphur in tetrahedral coordination; (ii) Ge^{4+} associated with sulphur in tetrahedral coordination; and (iii) Ge^{4+} associated with oxygen, interpreted as nano-inclusions of germanium oxide in the

sphalerite lattice. These three germanium configurations can be divided into two systems: Ge^{2+} and Ge^{4+} associated with sulphur, identified in most of the samples analysed; and a more limited system in which Ge^{4+} is associated with sulphur and oxygen. Despite the lack of data related to the incorporation of germanium into sphalerite, these two systems can be interpreted in terms of sphalerite formation using a diagram of Log S_2 versus Log O_2 for estimating the formation conditions of the deposits.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2075-163X/7/5/79/s1. Figure S1: Transmitted light of CU51S#4N sample (Reference used by mining companies) from Cumberland mine, Central Tennessee, USA. The sample exhibits a complex zonation with dark and light bands. These bands contain different trace elements concentration as revealed by XRF-map of Zn, Cu, Ga, Ge, Cd and Fe. The analysis zones (red rectangle) were carried out in zones with different trace elements assemblage. The dark bands have high Ge, Ga and Cu concentration while the light bands have high Fe and Cd concentration. Figure S2: Transmitted light of CU45S#10 sample (Reference used by mining companies) from Cumberland mine, Central Tennessee, USA. The sample doesn't have zonation at thin section scale, but at microscopic scale dark and light areas such as the sample CU51S#4N appear. The analysis zones (red rectangle) were carried out in dark bands with high Ge, Ga and Cu concentration. Figure S3: Transmitted light of CU50S#2sample (Reference used by mining companies) from Cumberland mine, Central Tennessee, USA. The sample doesn't have zonation at thin section scale, but at microscopic scale dark and light areas such as the sample CU51S#4N appear. The analysis zones (red rectangle) were carried out in dark bands with high Ge, Ga and Cu concentration. Figure S4: Transmitted light of CU12S#6B sample (Reference used by mining companies) from Cumberland mine, Central Tennessee, USA. The sample doesn't have zonation at thin section scale, but at microscopic scale dark and light areas such as the sample CU51S#4N appear. The analysis zones (red rectangle) were carried out in dark bands with high Ge, Ga and Cu concentration. Figure S5: Transmitted light of CU51S#4B sample (Reference used by mining companies) from Cumberland mine, Central Tennessee, USA. The sample doesn't have zonation at thin section scale, but at microscopic scale dark and light areas such as the sample CU51S#4N appear. The analysis zones (red rectangle) were carried out in dark bands with high Ge, Ga and Cu concentration. Figure S6: Transmitted light of ELM2W#19 sample (Reference used by mining companies) from Elmwood mine, Central Tennessee, USA. The sample doesn't have zonation at thin section scale, but at microscopic scale dark and light areas such as the sample CU51S#4N appear. The analysis zones (red rectangle) were carried out in dark bands with high Ge, Ga and Cu concentration. Figure S7: Transmitted light of CY3068B sample (Reference used by mining companies) from Coy mine, East Tennessee, USA. The sample is divided in two parts: a first part to the left with a brown sphalerite and a second part to the right with a light sphalerite. The brown sphalerites are rich in Fe, Cd and Ge while the light sphalerites are poorer in Fe with some Cd. Several analysis zones (red rectangle) were carried out in brown and light sphalerites. The reference spectra at 11112 eV was acquired in the exact zone marked by the red rectangle in the light sphalerite. This zone has been fully analyzed in high-resolution SEM images to try to find GeO_2 inclusions. Some SEM images are presented in Figure 8. The location of SEM images is reported with the letters a, b, c, d, e, and f.

Acknowledgments: This research project was funded by an inter-CARNOT grant (CARNOT ICEEL and BRGM). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for the beamtime and access to their installation. We thank the FAME team for their help in preparing the experiment, their support during beamtime, and training in data processing, and we are grateful to ID26 for the loan of analyser crystals. The Royal Museum for Central Africa in Tervuren, Belgium, is thanked for providing the Renierite sample. We also acknowledge Isabelle Bihannic of the LIEC laboratory (UMR 7360, Université de Lorraine) for XRD support, and Peiffert Chantal of the GeoRessources laboratory (UMR 7359, Université de Lorraine) for the LA-ICP-MS analyses. We express gratitude to the reviewers and editors for their time spent helping us improve this study.

Author Contributions: The paper was written by Julien Bonnet and Jean Cauzid; Denis Testemale, Isabelle Kieffer, and Olivier Proux conceived and designed the X-ray absorption experiments; Julien Bonnet, Jean Cauzid, Denis Testemale, Isabelle Kieffer, and Olivier Proux performed the X-ray absorption analyses; Julien Bonnet, Jean Cauzid, Denis Testemale, Isabelle Kieffer, Olivier Proux, and Laurent Bailly analysed the data; Andrei Lecomte performed the SEM analyses.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

1. Buttermann, W.C.; Jorgenson, J.D. *Mineral Commodity Profiles: Germanium*; USGS Open-File Report 2004-1218; USGS: Washington, DC, USA, 2015. Available online: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20041218> (accessed on 9 May 2017).
2. Guberman, D.E. *Germanium in 2014 Minerals Yearbook*; USGS Open-File Report; USGS: Washington, DC, USA, 2014. Available online: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/myb1-2014-germa.pdf> (accessed on 9 May 2017).

3. Bernstein, L.R. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 2409–2422. [[CrossRef](#)]
4. Cook, N.J.; Ciobanu, C.L.; Pring, A.; Skinner, W.; Shimizu, M.; Danyushevsky, L.; Saini-Eidukat, B.; Melcher, F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 4761–4791. [[CrossRef](#)]
5. Ye, L.; Cook, N.J.; Ciobanu, C.L.; Yuping, L.; Qian, Z.; Tiegeng, L.; Wei, G.; Yulong, Y.; Danyushevskiy, L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geol. Rev.* **2011**, *39*, 188–217. [[CrossRef](#)]
6. George, L.L.; Cook, N.J.; Ciobanu, C.L. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite–galena–chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *77*, 97–116. [[CrossRef](#)]
7. Höll, R.; Kling, M.; Schroll, E. Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geol. Rev.* **2007**, *30*, 145–180. [[CrossRef](#)]
8. Cook, N.J.; Ciobanu, C.L.; Brugger, J.; Etschmann, B.; Howard, D.L.; De Jonge, M.D.; Ryan, C.; Paterson, D. Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy. *Am. Miner.* **2012**, *97*, 476–479. [[CrossRef](#)]
9. Beaudoin, G. Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within color-banded sphalerite from the Kokanee Range, British Columbia, Canada. *Can. Miner.* **2000**, *38*, 1387–1398. [[CrossRef](#)]
10. Benedetto, F.D.; Bernardini, G.P.; Costagliola, P.; Plant, D.; Vaughan, D.J. Compositional zoning in sphalerite crystals. *Am. Miner.* **2005**, *90*, 1384–1392. [[CrossRef](#)]
11. Pfaff, K.; Koenig, A.; Wenzel, T.; Ridley, I.; Hildebrandt, L.H.; Leach, D.L.; Markl, G. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chem. Geol.* **2011**, *286*, 118–134. [[CrossRef](#)]
12. Johan, Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with Copper. *Miner. Pet.* **1988**, *39*, 211–229. [[CrossRef](#)]
13. Pokrovski, G.S.; Martin, F.; Hazemann, J.-L.; Schott, J. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution. *Chem. Geol.* **2000**, *163*, 151–165. [[CrossRef](#)]
14. Valeev, R.G.; Surnin, D.V.; Belyukov, A.N.; Vetoshkin, V.M.; Kriventsov, V.V.; Zubavichus, Y.V.; Mezentsev, N.A.; Eliseev, A.A. Synthesis and structural study of the ordered germanium nanorod arrays. *J. Struct. Chem.* **2010**, *51*, 132–136. [[CrossRef](#)]
15. Bowron, D.T.; Newport, R.J.; Rigden, J.S.; Tarbox, E.J.; Oversluizen, M. An X-ray absorption study of doped silicate glass, fibre optic preforms. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 485–490. [[CrossRef](#)]
16. Gurman, S.J. EXAFS studies in materials science. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 1541–1570. [[CrossRef](#)]
17. Matsubara, E.; Harada, K.; Waseda, Y.; Inoue, A.; Bizen, Y.; Masumoto, T. X-ray diffraction study of an amorphous Al₆₀Ge₃₀Ni₁₀ alloy. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 3485–3489. [[CrossRef](#)]
18. Bernstein, L.R.; Waychunas, G.A. Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 623–630. [[CrossRef](#)]
19. Etschmann, B.; Liu, W.; Li, K.; Dai, S.; Reith, F.; Falconer, D.; Kerr, G.; Paterson, D.; Howard, D.; Kappen, P.; et al. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front U deposits. *Chem. Geol.* **2017**, in press. [[CrossRef](#)]
20. Cook, N.J.; Etschmann, B.; Ciobanu, C.L.; Geraki, K.; Howard, D.L.; Williams, T.; Rae, N.; Pring, A.; Chen, G.; Johannessen, B. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite. *Minerals* **2015**, *5*, 117–132. [[CrossRef](#)]
21. Belissant, R.; Muñoz, M.; Boiron, M.-C.; Luais, B.; Mathon, O. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, *177*, 298–314. [[CrossRef](#)]
22. Frenzel, M.; Hirsch, T.; Gutzmer, J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. *Ore Geol. Rev.* **2016**, *76*, 52–78. [[CrossRef](#)]
23. Pugsley, A.J.; Bull, C.L.; Sella, A.; Sankar, G.; McMillan, P.F. XAS/EXAFS studies of Ge nanoparticles produced by reaction between Mg₂Ge and GeCl₄. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2345–2352. [[CrossRef](#)]
24. Bernstein, L.R.; Reichel, D.G.; Merlino, S. Renierite crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron-diffraction data. *Am. Miner.* **1989**, *74*, 1177–1181.

25. Bonnet, J.; Mosser-Ruck, R.; Caumon, M.-C.; Rouer, O.; Andre-Mayer, A.-S.; Cauzid, J.; Peiffert, C. Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd and Fe) in sphalerite from the Tennessee MVT deposits, USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy and crystallography. *Can. Miner.* (accepted).
26. Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Newville, M. IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322–324. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Newville, M.; Liviņš, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J.J.; Stern, E.A. Near-edge X-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Phys. Rev.* **1993**, *47*, 14126–14131. [[CrossRef](#)]
29. Proux, O.; Biquard, X.; Lahera, E.; Menthonnex, J.-J.; Prat, A.; Ulrich, O.; Soldo, Y.; Trévisson, P.; Kapoujyan, G.; Perroux, G.; et al. FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Phys. Scr.* **2005**, *2005*, 970. [[CrossRef](#)]
30. Proux, O.; Nassif, V.; Prat, A.; Ulrich, O.; Lahera, E.; Biquard, X.; Menthonnex, J.J.; Hazemann, J.L. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: Design and performances. *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 59–68. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Hazemann, J.L.; Proux, O.; Nassif, V.; Palancher, H.; Lahera, E.; Da Silva, C.; Braillard, A.; Testemale, D.; Diot, M.A.; Alliot, I.; et al. High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline. *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, *16*, 283–292. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Llorens, I.; Lahera, E.; Delnet, W.; Proux, O.; Braillard, A.; Hazemann, J.-L.; Prat, A.; Testemale, D.; Dermigny, Q.; Gelebart, F.; et al. High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an X-ray absorption spectroscopy beamline. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 063104. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Johan, Z.; Oudin, E.; Picot, P. Analogues germanifères et gallifères des silicates et oxydes dans les gisements de zinc des Pyrénées centrales, France; argutite et carboirite, deux nouvelles espèces minérales. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1983**, *31*, 97–119. [[CrossRef](#)]
34. Gratz, J.F.; Misra, K.C. Fluid inclusion study of the Gordonsville zinc deposit, central Tennessee. *Econ. Geol.* **1987**, *82*, 1790–1804. [[CrossRef](#)]
35. Murray, W.T.; O'hare, P.A.G. Thermochemistry of inorganic sulfur compounds. II: Standard enthalpy of formation of germanium disulfide. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 335–341. [[CrossRef](#)]
36. Robie, R.A.; Hemingway, B.S. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*; U.S. Geological Survey Bulletin; U.S. GPO: Washington, DC, USA, 1995.

